1652

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B. E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. C. JONES IN BALTIMORE, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

ACHTUNDACHTZIGSTER BAND

MIT 1 TAFELFIGUR UND 111 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG UND BERLIN

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1914

Inhalt des achtundachtzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 23. Juni 1914.

Heft 2.

Ausgegeben am 10. Juli 1914.

Bücherschau.

Heft 3.

Ausgegeben am 4. August 1914.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 6. Oktober 1914.

Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben am 13. Oktober 1914.

Bücherschau.

Heft 6.

Ausgegeben am 10. November 1914.

Bücherschau.

Silberchromatringe und -spiralen.

Von

Raphael Ed. Liesegang.

(Neurologisches Institut, Frankfurt a. M.)

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 3. 14.)

I. Notwendigkeit der *H*-Ionen für die Bänderung des Silberchromats.

Die rhythmischen Fällungen des Silberchromats in Gelatine, über welche Wilh. Ostwald, Morse und Pierce, H. Bechhold in dieser Zeitschrift[1]) berichtet haben, erhielten einige Bedeutung für Erklärungen von biologischen und geologischen Erscheinungen. (W. Gebhardt: Pigmentverteilung der Schmetterlingsflügel[2]), E. Küster: Pflanzenstrukturen[3]), E. Hatschek: Gebändertes Gold im Quarz[4]) usw.) Es war deshalb wünschenswert, gelungene Präparate mit Sicherheit herstellen zu können. Diese Möglichkeit war aber trotz mancher Vorarbeit nicht stets vorhanden. Es erwies sich deshalb als notwendig, noch einmal nach den Ursachen der häufigen Fehlresultate zu forschen.

Ein Faktor war schon früher erkannt worden. Er hing mit der grossen Verschiedenheit der käuflichen Gelatinesorten zusammen. Das in der Technik verwendete kollagenhaltige Ausgangsmaterial wechselt nicht allein sehr in der Zusammensetzung und wird verschieden verarbeitet, sondern von dem gleichen Sud pflegt man gewöhnlich hintereinander fünf Abzüge zu machen, die sich stark voneinander unterscheiden. In der Hauptsache handelt es sich dabei um eine immer weitere Zunahme von hydrolytisch gespaltenen Glutinmolekülen (Gelatose) durch die wiederholte Abkochung. Für viele andere Zwecke sind die ersten Abzüge mit ihren höchsten Erstarrungstemperaturen die besten. Bei den Silberchromatversuchen ist jedoch ein bestimmter Gelatose-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 365 (1897); **45**, 589 (1903); **52**, 185 (1905); **59**, 444 (1907).

[2]) Verh. d. d. Zool. Ges. **22**, 179 (1912).

[3]) Über Zonenbildung in kolloiden Medien. Jena 1913.

[4]) E. Hatschek u. A. L. Simon, Kolloid-Zeitschr. **10**, 265 (1912).

gehalt erforderlich. Das gallertbildende Material ist hier also nicht ausschliesslich durch das Festhalten der Niederschlagsreihen an ihren Entstehungsorten wirksam.

Nach dieser Erkenntnis war eine Abhilfe natürlich leicht. Verwendung der (allerdings unreinern) spätern Abzüge, partielle Hydrolysierung des ersten Abzugs durch Stehenlassen oder Erhitzen der Lösung oder Mischung des ersten Abzugs mit besonders bereiteter Gelatose. Die beiden letztern Verfahren erwiesen sich als die günstigern, weil sie eine genaue Abstimmung des Gelatosegehalts ermöglichen.

Das Resultat der vorliegenden neuen Versuchsreihe von einigen tausend Präparaten ist, dass der Bichromat und Gelatose enthaltenden Gelatinegallerte auch noch eine geringe Säuremenge zugegeben werden muss, wenn man durch eine diffundierende Silbernitratlösung eine gute Bänderung erhalten will. Denn diese entsteht weder mit reiner Gelatine, noch bei Zusatz von reiner Gelatose, noch bei Zusatz von Säure allein, sondern nur bei einer richtigen Mischung dieser drei Substanzen. Diese Erkenntnis wurde dadurch etwas erschwert, dass sowohl eine Vermehrung der Gelatose wie auch diejenige der Säure bei Überschreitung einer gewissen Grenze wieder zu einer homogenen Ablagerung führt.

In der ungereinigten Gelatine des Handels ist nicht allein Gelatose und Säure überhaupt vorhanden, sondern auch im richtigen Verhältnis. Sie enthält ferner Chloridspuren, welche notwendig sind, wenn man die feine Chlorsilberbänderung zwischen den gröbern Silberchromatlinien erhalten will. [Zum Teil vermag sogar etwas Chlornatrium die Gelatose zu ersetzen.] Durch das Waschen der Gelatine, welches durch ein Verlangen nach einem reinlichern Arbeiten veranlasst wurde, schafft man die Hauptmenge der Säure, des Chlornatriums und wenigstens einen Teil der Abbauprodukte aus ihr heraus. In welchem Grade sie hierdurch verschlechtert wird, zeigt ein Versuch, bei welchem das erste Waschwasser aufbewahrt, etwas eingedampft, und davon der gereinigten Gelatine wieder zugesetzt wurde. Letztere allein blieb ringlos, bei geringem Waschwasserzusatz waren sie schlecht, bei grösserem Zusatz gut ausgebildet. — Eine frühzeitigere Anstellung dieses Experiments würde zweifellos die „Synthese der unreinen Gelatine“ wesentlich erleichtert haben.

Auch die anfangs hauptsächlich angestrebten Rezepte, welche den Biologen und Geologen als sichere Unterlage für ihre Vergleichsarbeiten dienen können, seien gleich hier angeführt. Zwei Typen seien herausgegriffen: ein chromatarmer und ein chromatreicher.

	a	b
10 %ige Gelatinelösung	50 ccm	50 ccm
10 „ Gelatoselösung	20 „	—
Wasser	30 „	50 ccm
10 %ige Ammoniumbichromatlösung	3 Tropfen	14 Tropfen
5 „ Zitronensäurelösung	5 „	11 „

Ansatz *a* kann frisch verwendet werden. Das Quellwasser für die Gelatine wird mehrmals durch neues ersetzt und so die löslichen Bestandteile entfernt. Die Gelatoselösung kann durch Erhitzen einer Gelatinelösung im Autoklaven erhalten werden. [Wie sich erst später herausstellte, war die in einer frühern Versuchsreihe verwendete käuf-

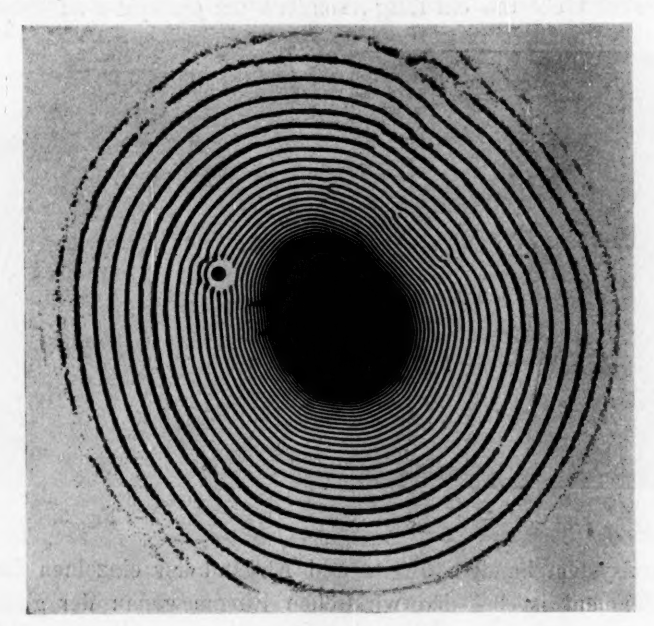


Fig. 1.

liche Gelatose unter Zugabe von etwas Säure durch Hydrolyse gewonnen worden. Dadurch genügte sie scheinbar allein schon zur Ringbildung.] — Um die etwas umständliche Gelatoseverwendung[1]) zu vermeiden, wurde im Ansatz *b* eine Hydrolyse der Gelatine durch wiederholtes Erwärmen vorgesehen. Die Lösung ist in etwa 4 Tagen gebrauchsfertig.

[1]) Eine käufliche Albumose liess sich genau so wie die Gelatose verwenden. Auch bei ihr führt ein zu grosser Zusatz wieder zu einem zusammenhängenden Niederschlag. Ein Nachteil der Albumose ist, dass sie die Oberflächenspannung der aufgesetzten Silbernitrattropfen stark herabsetzt, und dass dadurch leicht ein seitliches Auslaufen der Tropfen herbeigeführt wird.

Chromat- und Säurelösung können von vornherein zugesetzt werden. Aber auch dieses Rezept kann durch Zugabe von Gelatose modifiziert werden.

Auf eine Glasplatte vom Format 9 × 12 cm werden 10 ccm von einem dieser Ansätze gegossen. Ist nach etwa 10 Minuten die Lösung gelatiniert, so lässt man auf die Mitte 4 Tropfen einer 25 %igen Silbernitratlösung fallen. Das Eindiffundieren dauert 2 bis 4 Tage. Belichtung würde Störungen veranlassen. Ein kühler Raum ist besser als ein warmer.

Zur Illustrierung der mit Ansatz *a* zu erhaltenden Resultate möge die in natürlicher Grösse wiedergegebene Fig. 1 dienen, obgleich es sich hierbei nicht um ein Ring-, sondern um ein später zu besprechen-

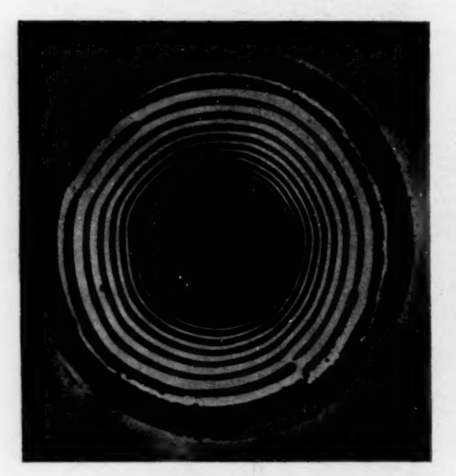


Fig. 2.

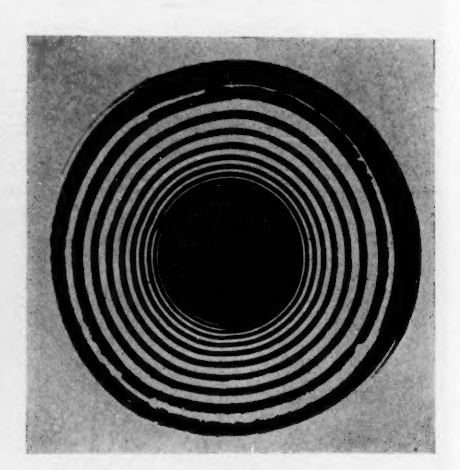


Fig. 3.

des Spiralsystem handelt. Breite und Abstand der einzelnen Linien in einem Segment ist bei den wirklichen Ringen genau der gleiche wie hier. — Wie man selbst bei mehr als 10fachem Chromatgehalt dann noch gute Resultate erhalten kann, wenn man den Säurezusatz richtig reguliert, zeigt Fig. 2. Der Ansatz (*c*) besteht hier aus 100 ccm einer 3 Tage alten 10 %igen Gelatinelösung, 40 Tropfen (= 3·3 ccm) 10 %igen Ammoniumbichromatlösung und 40 Tropfen 5 %igen Zitronensäurelösung. Die Linien erscheinen hierbei in der Durchsicht klar tief rubinrot. — Bemerkenswert ist, dass bei einem nach Rezept *b* hergestellten Ansatz die Linienfolge genau die Gleiche sein kann (Fig. 3), obgleich der Chromatgehalt so sehr verschieden ist. Die gleichzeitige Veränderung des Säuregehalts hat die verdichtende Wirkung der Chromatkonzentrierung aufgehoben.

Geht man mit der Säure allein in die Höhe, so werden die Ringsysteme anfangs immer plumper (Fig. 4 = Ausschnitt in nat. Grösse). Schliesslich geht das Silberchromat in eine zusammenhängende Schicht über (Fig. 5).

Ursache hierfür ist eine Löslichkeitserhöhung des Silberchromats durch die H-Ionen. Dadurch wird eine weitere Wanderung zwischen der Bildung des Stoffs und seiner Abscheidung möglich. Wird die Wanderungsfähigkeit zu gross, so kann alles Neugebildete zum ersten (angewachsenen) Keim wandern, ehe an einem entfernten Ort eine Ausscheidung durch Erreichung der metastabilen Grenze erfolgt. — 5 %ige Salpetersäure vermag 5 %ige Zitronensäure annähernd zu ersetzen. Aber nur so lange, wie sich der Zusatz in bescheidenen Grenzen hält. Grössere Salpetersäuremengen führen dagegen zu erheblichen Stö-



Fig. 4.



Fig. 5.

rungen, die vielleicht mit der stärkern Wirkung auf die Gelatine zusammenhängen. — Salzsäure bekommt ihre besondere Wirksamkeit durch die gleichzeitige Chlorsilberbildung. Danach arbeitet sie als Salpetersäure weiter. Bemerkenswert, aber noch unaufgeklärt ist die Tatsache, dass ein Zusatz von einem oder mehr Tropfen Zitronen- oder Salpetersäure zur aufgesetzten Silbernitratlösung den Zusatz dieser Säuren zur Gallerte durchaus nicht ersetzen.

Durch eine unerwünschte Art der Wanderung des Silberchromats sind einige Störungen bedingt, welche sich in einer Wolligkeit der Linien bis zu einer vollkommenen Ausfüllung der Lücken zwischen diesen äussern können. Der Niederschlag bildet sich hierbei teilweise ausserhalb der Gallerte. Wie das untere rechte Viertel von Fig. 6 zeigt, ist dieser exogene Anteil des Silberchromats durch Überstreichen mit dem angefeuchteten Finger leicht abreibbar. — Während hier die en-

dogenen und exogenen Bänder noch in der Hauptsache zusammenfallen, ist dies bei Fig. 7 nicht mehr der Fall. Dadurch kommt eine Diskor-

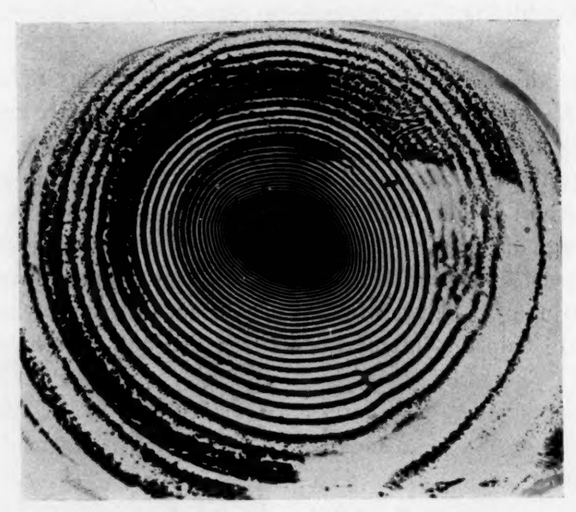


Fig. 6.

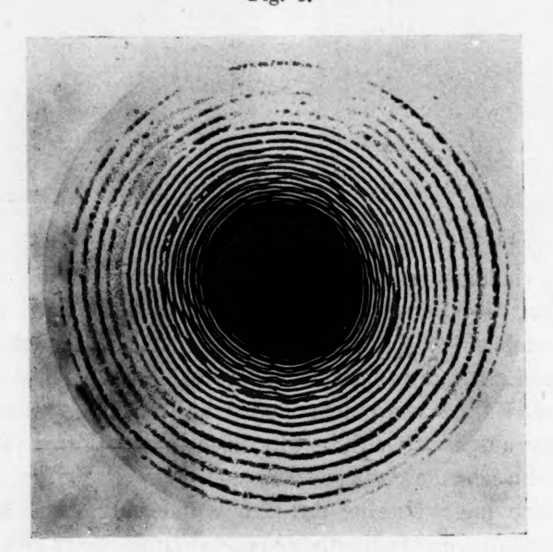


Fig. 7.

danz zustande, welche an der Richtigkeit der Ostwaldschen Übersättigungstheorie zu zweifeln berechtigen würde, wenn nicht bekannt wäre, dass die beiden Liniensysteme in verschiedenen Ebenen liegen. Im Anschluss an die Studien von E. Küster sei bemerkt, dass sich

hierdurch auch eine besondere Art der Polarität der Linien ausbilden kann. (Bei dreidimensionalen Präparaten würde diese Möglichkeit natürlich fortfallen.)

Beim Suchen nach der Ursache der Erscheinung hatte verschiedenes den Gedanken nahe gelegt, dass vielleicht die Gelatose daran beteiligt sei. Diese Vermutung wurde bestärkt, als sich der Niederschlag dort vollkommen exogen bildete, wo die Gallertschicht vor Beginn des Diffusionsversuchs ganz dünn mit Gelatoselösung bestrichen worden war. Das führte weiter zu der Vorstellung, die Gelatose könne sich vielleicht während des Erstarrens der Schicht an deren Oberfläche kon-

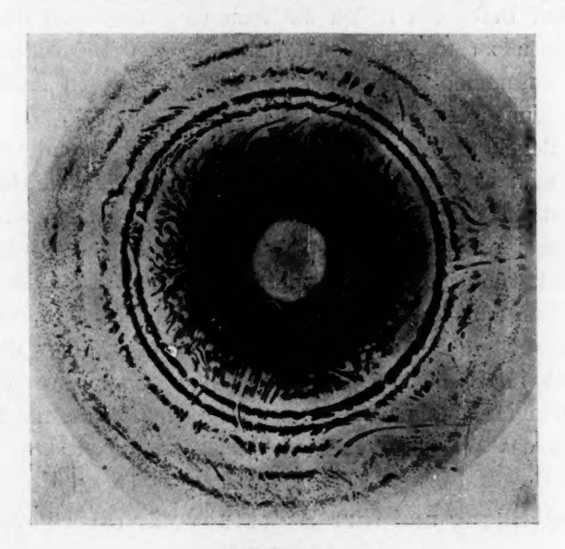


Fig. 8.

zentrieren. Dann müsste durch ein abermaliges Schmelzen der Schicht der Effekt verstärkt werden können. Einige Proben bestätigten dies aber nicht. Gelatoselösung jedoch, welche einige Tage aufbewahrt und dadurch noch weiter hydrolytisch gespalten war, führt bei ihrem Zusatz zu einem normalen Ansatz zu einer Deformation der Zeichnung, welche vielleicht durch eine derartige Konzentrierung an die Oberfläche bedingt sein kann (Fig. 8). Die alleinige Ursache ist dies jedoch nicht. Eine gute Wanderungsfähigkeit des nascierenden Silberchromats muss wenigstens noch hinzukommen. Deshalb tritt die Erscheinung seltener in der Nähe des aufgesetzten Tropfens ein als in grösserem Abstand von diesem; also dann, wenn die Reagenzien sich etwas verdünnt haben. — Bestreicht man eine Stelle, an welcher der exogene Niederschlag

bestimmt zu erwarten ist, kurz vor dessen Auftreten mit Gelatinelösung, so bleibt er aus.

Ein sehr hoher Gehalt an Zitronensäure führt zu einem Irisieren der ganzen Schicht. Wie bei dem Irisieren, welches durch Eindiffundieren von Trinatriumphosphat in eine reine Gelatinegallerte herbeigeführt werden kann, handelt es sich dabei um regelmässige feine Runzeln an der Oberfläche (E. Küster). Bei etwas geringerem Gehalt an Zitronensäure beschränkt sich die Irisation auf die exogene Silberchromatbänderung. Es ist dies ein Pendant zu jenem zonenweisen Irisieren, welches man bei Zusatz von etwas Fluornatrium zur Phosphatlösung erhalten kann. In beiden Fällen hat man es mit äusserst dünnen Oberflächenhäutchen zu tun, die sich beim Lösen der darunter liegenden Gelatine in zusammenhängender Form allein gewinnen lassen. Ihr geringeres Quellungsvermögen bedingt die Runzelung.

Durch Regelung des Chromat-, Gelatose- und besonders des Säuregehalts hat man es in der Hand, innerhalb der gleichen Gallertschicht Silberchromat in sehr verschiedenen Dispersitätsgraden entstehen zu lassen: Von makroskopischen Kriställchen bis zu der ungetrübten orangefarbenen und rubinroten Form, deren Unauflösbarkeit im Mikroskop schon K. Kieser nachwies. Besonders bei letztern sind die Keimwirkungen von theoretischem Interesse. Sie beweisen, dass die „Primärteilchen“ sich im Sinne von W. Mecklenburg zu grossen schwammartigen „Sekundärgebilden“ zusammenschliessen müssen. Es handelt sich also um das Wachsen eines nichtkristallinen Gerüstes.

II. Spiralenbildung und ihre Bedeutung für die Übersättigungstheorie.

Als V. Franz festgestellt hatte, dass in den Stäbchenaussengliedern der Vogelretina häufig nicht Schichtungen, sondern Spiralen vorhanden seien, konnte darauf hingewiesen werden, dass bei der Silberchromatbildung in einem mit Gelatinegallerte gefüllten Glasrohr ebenfalls zuweilen Spiralen statt der erwarteten Schichtungen auftreten[1]). W. Gebhardt fand diese Art der Ausbildung bei einem Plattenpräparat, welches vorher bei oberflächlicher Betrachtung für ein Ringsystem gehalten worden war. Besonders hat sich dann E. Küster hiermit beschäftigt und auf ihre Bedeutung für die genetische Erklärung von Planzenstrukturen hingewiesen. — Die vorliegende Versuchsreihe enthielt eine

[1]) V. Franz, Arch. f. vergl. Ophthalmologie 1, 283 (1910); R. E. Liesegang, Nat. Wochenschrift 9, 641 (1910).

grosse Anzahl von Silberchromatspiralen in allen möglichen Arten der Ausbildung: Einfache (Fig. 2 und Fig. 9; letztere mit einem chromat- und säurereichen Ansatz) bis zu vierfachen (Fig. 1); ferner solche, welche



Fig. 9.

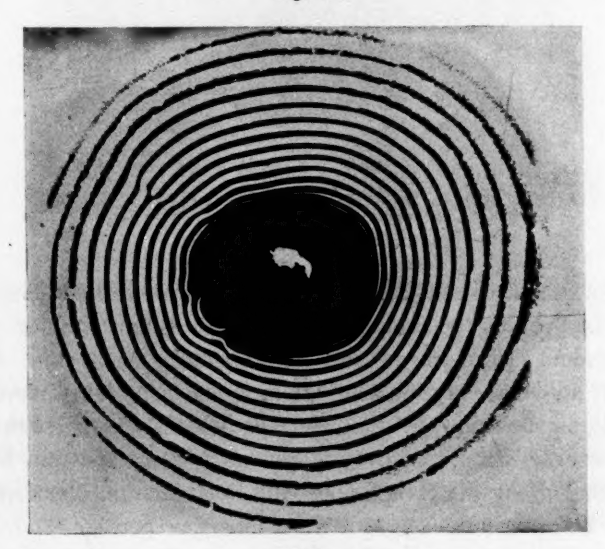


Fig. 10.

durch Anastomosen in Ringe oder in Systeme von anderer Spiralenzahl (Fig. 10) übergehen.

Für denjenigen, welcher derartige Strukturen im Organisierten

mechanistisch zu deuten versucht, ist die Feststellung, dass sie beim Laboratoriumsversuch vorkommen, allein schon von prinzipieller Bedeutung. Die physikalische Chemie darf sich jedoch mit dem Deskriptiven nicht begnügen. Denn hier kann die Frage aufgeworfen werden, ob überhaupt eine rhythmische Fällung vorliege.

Die Peripherie von Fig. 10 lässt erkennen, dass das Weiterwachsen der Spirale zeitweise durchaus nicht in der Weise erfolge, wie man dies nach einer Betrachtung der fertigen Platten zuerst vermutet. D. h. das zuletzt entstandene Silberchromat lagert sich nicht am Ende der zusammenhängenden Spirale an, sondern es scheidet sich oft in grösserer Entfernung davon selbständig aus. Allmählich erst entsteht die Ver-

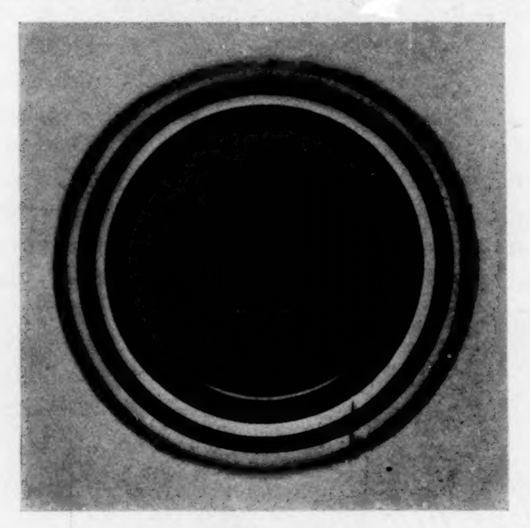


Fig. 11.

bindung zwischen diesen Teilstücken, und es stellt sich dann heraus, dass die im voraus gebildeten Stücke sich genau an der richtigen Stelle befinden. Die Anlage solcher Teilstücke kann nun aber unzweifelhaft auf eine rhythmische Fällung zurückgeführt werden. Die Niederschlagswerte sind in der gleichen Weise wie bei den Ringbildungen vorherbestimmt. Auch beim reinen Spitzenwachstum bildet die rhythmische Fällung die Hauptsache. Die Beeinflussung der Lokalisation durch die Keimwirkung der Spitze ist nur eine geringe.

Schwinden mit einer solchen Deutung auch die Bedenken, welche aus der Möglichkeit einer Spiralenbildung für die Ostwaldsche Übersättigungstheorie abgeleitet werden konnten, so darf doch nicht verschwiegen werden, dass auch sonst immer wieder Erscheinungen auf-

tauchen, welche in dieser Beziehung zeitweise Schwierigkeiten bereiten. Das ist z. B. jetzt wieder bei einigen sehr säurereichen Präparaten der Fall. Die dunklen Bänder in Fig. 11 sind in Wirklichkeit nicht (wie dies nach der Abbildung so scheinen könnte) durch ganz niederschlagsfreie Zonen getrennt, sondern eine homogene orangefarbene Materie verbindet sie. Auch in der mittlern, hier gleichmässig dunkel erscheinenden Partie sind noch periodisch verteilte, tiefer gefärbte Ringe in der Durchsicht und in Reliefform zu erkennen. Bei noch säure- und chromatreichern Präparaten kann der ganze Diffusionskreis so intensiv gefärbt sein, dass die darin vorhandene Bänderung nur an einem Quel-

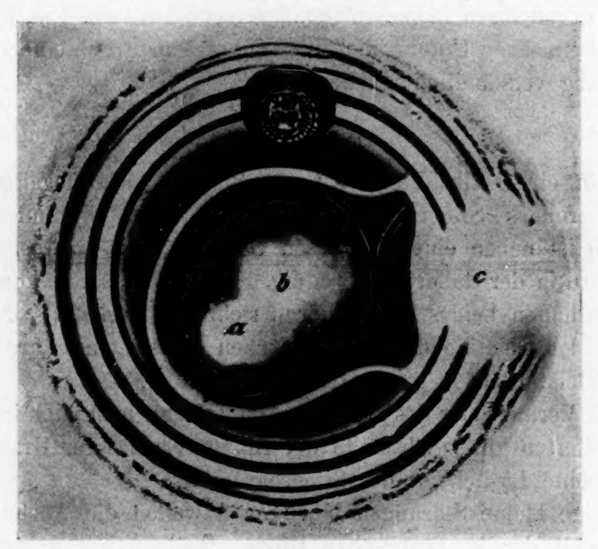


Fig. 12.

lungsrelief erkennbar ist. Es sollten also eigentlich so viele Keime vorhanden sein, dass man an ein weiteres Wandern einer stärker übersättigten Lösung gar nicht denken könnte.

Einen Ausweg würde die Zusatzhypothese bieten, wonach zwei verschiedene Modifikationen von Silberchromat vorliegen könnten, von denen die homogen verteilte keine Keimwirkung auf die bänderbildende habe. Diese Hypothese, von welcher vorläufig im Anschluss an einige Bemerkungen von W. Ostwald über die Keimwirkungen der Natriumsulfate und solche von E. Jordis über die Alkalisilikate nur gesagt werden kann, dass sie nicht vollkommen ausgeschlossen sei, würde dann auch zur Klärung des in Fig. 12 dargestellten Präparats beitragen:

Auf ein fertiges, aber noch nicht getrocknetes Ringpräparat waren

nachträglich an den Stellen *a*, *b* und *c* Salpetersäuretropfen (5 %) aufgesetzt worden. In der Nachbarschaft von *c* zeigte sich zuerst nur die reine Lösewirkung der Säure für das Silberchromat. Beim Vordringen in die mittlere Partie des ursprünglichen Diffusionssystems, welche infolge eines höhern Säuregehalts homogen orange gefärbt war, zeigte sich aber ein ganz anderer Effekt: eine neue Art von Bänderung entwickelte sich. Auch die Tropfen *a* und *b*, welche direkt auf die homogene Zone aufgesetzt worden waren, gaben hierzu Anlass. Jedenfalls ist es zweifellos, dass die beiden ursprünglichen Niederschlagsformen sich der Säure gegenüber ganz verschieden verhalten. Sie werden also nicht nur durch ihren Dispersitätsgrad verschieden sein. Das Vorhandensein von chemischen Unterschieden würde aber natürlich eine mangelnde Keimwirkung verständlich machen.

Ergebnisse.

Soll in einer Alkalibichromat enthaltenden Gelatinegallerte durch eindiffundierendes Silbernitrat das Silberchromat rhythmisch gefällt werden, so ist neben einem gewissen Gelatosegehalt auch eine geringe Menge Säure in der Gallerte notwendig. Schlechtere Sorten von Handelsgelatine enthalten beides in annähernd richtigem Verhältnis. Nach einer Reinigung der Gelatine durch Auswaschen muss man Säure (und bei „härtern“ Gelatinesorten auch Gelatose) zusetzen.

Durch Vermehrung des *H*-Ionengehalts kann man auch in chromatreichen Gallerten grosse Abstände der Ringe veranlassen. Ursache dafür ist die erhöhte Löslichkeit des Silberchromats.

Zufällige kleine Störungen bewirken zuweilen die Ausbildung von Spiralen statt der konzentrischen Ringe. Beobachtungen während der Entstehung derselben zeigen, dass oft im voraus Teilstücke des Liniensystems angelegt werden, die sich erst später mit dem Ende der zusammenhängenden Spirale verbinden. Dies beseitigt das Bedenken, dass man hier nicht mit rhythmischen Fällungen rechnen dürfe. Die Ostwaldsche Übersättigungstheorie kann also auch auf die Spiralen angewandt werden.

Druckregulatoren. II[1]).

Von

Ernst Beckmann und Otto Liesche.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 3. 14.)

Von den in der ersten Abhandlung von E. Beckmann und W. Weber beschriebenen Druckregulatoren hat namentlich der Manostat zur Herstellung und Erhaltung konstanter Unterdrucke bei verschiedenen inzwischen ausgeführten Arbeiten mannigfache Anwendung gefunden.

Hierbei hat die im Prinzip beibehaltene Vorrichtung eine Reihe von verbessernden Umgestaltungen erfahren, welche nunmehr einen absolut sichern automatischen Betrieb ohne jede Wartung für beliebig lange Zeit garantieren.

Unter Hinweis auf die erste Beschreibung des Manostaten für Unterdruck[1]) (S. 571ff.) sollen hier die getroffenen Abänderungen kurz erörtert werden.

Gesamtanordnung.

Die Gesamtanordnung ist durch das beistehende Schema wiedergegeben (Fig. 1).

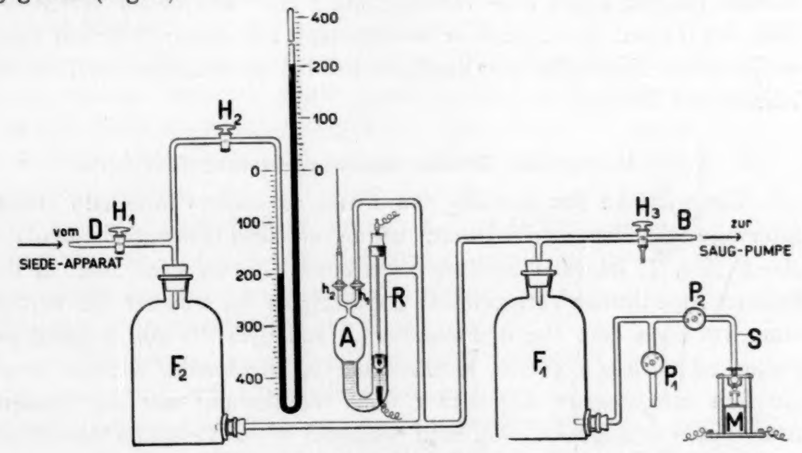


Fig. 1. Schema der Gesamtanordnung. $^1/_{14}$ nat. Grösse.

[1]) Abhandlung I: Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 565 (1912).

Statt eines grossen Puffervolumens wurden deren zwei verwandt, F_1 und F_2. Der Regulator $R—A$ wurde an dem Weg zwischen F_1 und F_2 seitlich angeschaltet. Infolgedessen mässigt das Volumen F_1 die auf den Regulator wirkenden Luftstösse, während das Volumen F_2 einen weitern Ausgleich gegen das Barometer und den Siedeapparat hin bewirkt. Barometer und Siedeapparat sind an gleicher Stelle mit dem Volumen F_2 verbunden, so dass F_2 sozusagen die „künstliche Atmosphäre“ darstellt, unter welcher das Sieden stattfindet.

Die Saugpumpe wird an das Volumen F_1 oben angeschlossen, während von unten her die Regulierung der Luftzufuhr wirkt.

Regulierung der Luftzufuhr.

Um zunächst die Wirkung der Saugpumpe dem gewünschten Unterdruck anpassen zu können, wurde der nach der äussern Atmosphäre führende Präzisionshahn P_1 angebracht, welcher nach Bedarf kontinuierlich Luft nachströmen lässt. Dieser Hahn P_1 wird so weit abgedrosselt, dass der Druck im Apparat sich ohne die automatische Regulierung geringer einstellen würde als dem gewünschten Vakuum entspricht.

Der durch den Elektromagnet besorgte automatische Luftzutritt wurde durch einen entsprechenden Präzisionshahn P_2 abgedrosselt, so dass die periodischen Luftstösse auf eine angemessene Stärke reduziert werden konnten, was besonders bei stark reduziertem Druck in Betracht kommt. Die Kapillare S, welche der Elektromagnet mit einer Platte aus schwarzem Paragummi abschliesst, konnte für alle Drucke beibehalten werden und ist durch eine Verschraubung am Verschieben verhindert. Falls der Gummi klebt, wird er zweckmässig mit einem Blättchen Goldschlägerhaut überzogen. Die Kapillare hat bei einer Länge von 7 cm ein Lumen von 1·2 mm.

Veränderung des Drucks innerhalb kleiner Intervalle.

Um während des Betriebs den Druck, besonders innerhalb kleiner Intervalle abändern zu können, wurde an dem Flüssigkeitsregulator $A—R$ (Fig. 2) folgende Änderung getroffen: Neben dem auch in der frühern Ausführung vorhandenen Kapillarhahn h_1, welcher die Verbindung zwischen dem Reguliervolumen A und dem übrigen Apparat gestattet, ist noch ein zweiter Kapillarhahn h_2 angebracht, welcher durch die fein ausgezogene Kapillare C eine Verbindung mit der äussern Atmosphäre ermöglicht. Soll nun während eines Versuchs der Druck weiter herabgesetzt werden, so genügt zeitweiliges Öffnen des Hahns h_1; umgekehrt erhöht zeitweiliges Öffnen des Hahns h_2 den Druck im

Raume A und somit infolge der automatischen Selbstregulierung im ganzen Apparat. Wenn es sich bei diesen Druckänderungen um kleine Intervalle handelt, bedarf es keiner weitern Nachregulierung der im vorigen Abschnitt beschriebenen Luftzufuhr. Vielmehr arbeitet der Apparat nach Schliessen des betreffenden Hahns wieder regelmässig weiter.

Der starke Draht q aus Kupfer mit dem Platinende Pt zur Herstellung des Stromkontakts erfuhr eine sichere Zentrierung dadurch, dass er durch ein Gewinde in einem Metallgehäuse befestigt wurde. Zur Abdichtung gegen die Atmosphäre bildet der obere Teil des Metallgehäuses eine Höhlung, die nach Einstellung der richtigen Lage stets luftdicht mit Plastilina ausgefüllt wird. Andererseits ist das Metallgehäuse in einen Glasschliff eingekittet, welcher in das Reguliergefäss eingesetzt wird. Das Platindrahtende Pt wird zweckmässig nicht zu dünn, sondern etwa 1 mm dick genommen und unten abgerundet.

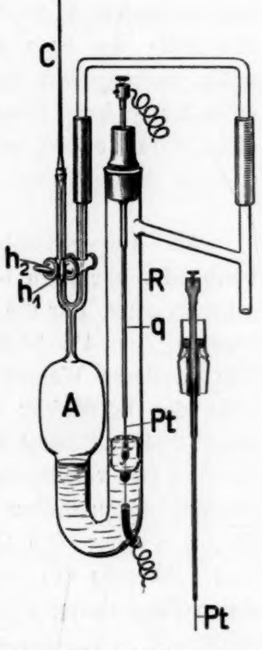


Fig. 2. Flüssigkeitsregulator. $^1/_8$ nat. Grösse.

Der Schwimmer.

In den früher beschriebenen oben offenen Schwimmer des Flüssigkeitsregulators konnte bei Erschütterung oder bei vorübergehendem Versagen der elektrischen Kontakte leicht Flüssigkeit eintreten, wodurch der Schwimmer natürlich ausser Funktion kam. Der Versuch musste in diesem Falle abgebrochen werden.

Daher erhielt der Schwimmer die nebenstehende, geschlossene Gestalt (Fig. 3). In der Vertiefung a befindet sich etwas Quecksilber, ebenso an der tiefsten Stelle b des zugeschmolzenen Hohlraums, damit der Schwerpunkt möglichst nach unten verlegt, und ein Schwimmen in aufrechter Stellung erzielt wird.

Fig. 3. Schwimmer. $^1/_2$ nat. Grösse.

Die Stromleitung durch den Schwimmer hindurch findet statt: von dem Quecksilber bei a durch den eingeschmolzenen Platindraht zu dem Quecksilber bei b und weiter durch den hier eingeschmolzenen Enddraht. Der Schwimmer kann so nicht untersinken. Es kann nur Flüssig-

keit in die Vertiefung a über das Quecksilber gelangen, die deshalb von vornherein mit Sperrflüssigkeit gefüllt wird.

Der Regulator ist soweit mit Absperrflüssigkeit zu füllen, dass der Platindraht Pt (Fig. 2) bei der Gleichgewichtslage des Schwimmers, d. h. bei geöffnetem h_1 2—3 mm über dem Quecksilber bei a endet (Fig. 3). Mit Hilfe des oben erwähnten Gewindes kann dieser Abstand, wenn nötig, nachreguliert werden. Jedenfalls muss der Schwimmer eine nicht allzu kleine freie Hubfläche aus der Gleichgewichtslage haben, ehe der elektrische Kontakt bei a betätigt wird.

Absperrflüssigkeit.

Als Absperrflüssigkeit erwies sich das auch bei 0° dünnflüssig bleibende, chemisch beständige Gaultheriaöl (salicylsaures Methyl) als sehr geeignet. Für die Konstruktion des Schwimmers ist das spezifische Gewicht (bei 4°: 1·1992) günstiger als dasjenige des Wassers, auch fällt das beim Wasser lästige Ansetzen von Tropfen an die Gefässteile über der Flüssigkeit fast ganz fort. Die geringe Flüchtigkeit (Siedepunkt 224°) schliesst auch bei niedrigen Drucken ein allmähliches Abdunsten fast vollständig aus. Besonders kommt aber die elektrische Isolierfähigkeit zu statten (Dielektrizitätskonstante = 8·8). Die Füllung des Raums a über dem Quecksilber mit der Sperrflüssigkeit lässt Öffnen und Schliessen des Stroms innerhalb eines gut isolierenden Mediums unter Fernhaltung von Sauerstoff erzielen.

Die elektrische Einrichtung.

Die frühere Benutzung von zwei Stromkreisen mittels Relais machte von der Zuverlässigkeit des letztern abhängig. Wenn auch die Anwendung eines Relais mit Quecksilberkontakten in zugeschmolzenen Glasröhren länger ohne Störung arbeitete als ein solches mit offenen Kontakten, war doch hiermit der Nachteil verbunden, dass das Fliessen des Quecksilbers eine gewisse Zeit braucht, und daher das Relais nicht momentan schaltet. Jedenfalls bedeutete die Benutzung nur eines Stromkreises eine wesentliche Vereinfachung und Erhöhung der Zuverlässigkeit.

Tatsächlich konnte dies leicht erreicht werden trotz Benutzung einer Stromquelle von nur 2 Volt Spannung und bei nur einigen Zehntel Ampère Stromverbrauch, wenn die vom Elektromagnet zu überwindende Gegenkraft richtig abgeglichen wurde.

Hierzu wurde eine neue Konstruktion des Elektromagnets angewandt, bei welcher nicht wie früher eine Stahlfeder, sondern ein leicht-

beweglicher Hebel K mit verschiebbarem Gegengewicht angebracht wurde (Fig. 4). Statt des Hufeisenmagnets wurde ein einfaches Solenoid L benutzt, in dessen Mitte ein Eisenkern m nach abwärts gezogen wird und auf einen Kupferstift aufstösst. Die Kapillare ist durch ein Gewinde verstellbar und kann so mehr oder weniger dem Eisenkern genähert werden.

Durch Ummantelung des Solenoids mit weichem Eisen konnte eine sehr weitgehende Empfindlichkeit bei ganz geringen Stromstärken erreicht werden (etwa 0·2 Ampère bei 2 Volt).

Das Schema der elektrischen Verbindungen erhält hiernach folgende einfache Gestalt (Fig. 5).

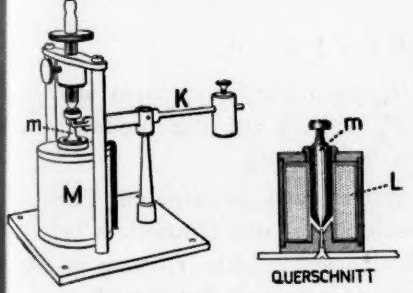


Fig. 4. Elektromagnet. $^1/_4$ nat. Grösse.

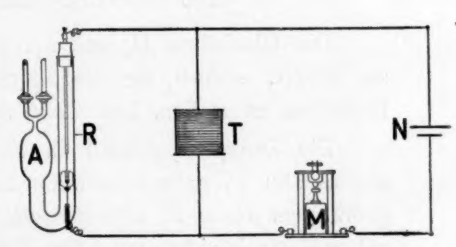


Fig. 5. Schema der elektrischen Leitung.

N ist die Stromquelle von 2 Volt (Akkumulator); M der Elektromagnet, A—R der Flüssigkeitsregulator mit Schwimmer und T ein Papierkondensator zur Abschwächung des Öffnungsstroms. Als letzterer wurden zwei kleine parallel geschaltete technische Kapazitäten von je 2 Mikrofarad benutzt.

Aufbau des Apparats.

Fig. 6 zeigt den praktischen Aufbau des Apparats auf einem Grundbrett von 60×50 cm.

Die elektrischen Leitungen sind grösstenteils nicht sichtbar, da sie in die hohle Stativstange, welche den Regulator hält, und unter den Boden gelegt sind. Man braucht nur die Zuleitungsdrähte zu dem Regulator an den am Stativ isoliert angebrachten Klemmen zu befestigen und den Akkumulator an die Klemmen des Grundbrettes anzuschalten, womit die elektrische Einrichtung fertig ist.

Der Siedeapparat wird an das Ende D, die Saugpumpe am besten unter Einschaltung eines 3-Weghahns an das Ende B angeschlossen (vgl. auch Fig. 1). Das Gefäss O wird, wenn man sich von den Tem-

peraturschwankungen der Luft frei machen will, entweder mit Eiswassermischung beschickt oder mit einem Überlauf versehen und mit der Wasserleitung verbunden, worauf die Inbetriebsetzung des Apparats erfolgen kann.

Natürlich lässt sich der ganze Apparat auch in einfacherer Weise aus vorhandenen Laboratoriumsutensilien zusammensetzen, wofür die schematische Zeichnung (Fig. 1) die notwendigen Anhaltspunkte gibt.

Nur der Regulierapparat mit Schwimmer (Fig. 2 und 3), sowie der Elektromagnet (Fig. 4) müssen besonders sorgfältig konstruiert und ausprobiert werden, wenn der Manostat sicher funktionieren soll. Zur leichtern Kontrolle sind deshalb diese beiden Teile geschützt worden.

Die Inbetriebsetzung (vgl. Fig. 1 und 6).

Die Glashähne H_1 und h_1, sowie H_3 (nach der Saugpumpe) sind zu öffnen, ebenso die Regulierhähne P_1 und P_2 auf den weitesten Durchlass zu stellen. Der Hahn h_2 bleibt geschlossen.

Die Saugpumpe wird in Betrieb gesetzt, und es wird der Präzisionshahn P_1 ganz allmählich unter Beobachtung des Barometers bei geöffnetem Hahn h_1 abgedrosselt. Wenn das gewünschte Vakuum annähernd erreicht ist, wird der Hahn h_1 geschlossen und der Präzisionshahn P_1 noch ein wenig weiter zugedreht. Der Schwimmer im Regulator A—R beginnt sich zu heben, und sobald er den elektrischen Kontakt hergestellt hat, tritt der Elektromagnet M in Funktion und lässt durch den Präzisionshahn P_2 Luft nachströmen. Durch Abdrosseln des letztern schwächt man die Luftstösse so weit ab, dass der Apparat regelmässig funktioniert. Wenn der Magnetkern zu lange angezogen bleibt, ist der Präzisionshahn P_2 zu weit geschlossen; wenn umgekehrt der Elektromagnet zu lange ausser Tätigkeit bleibt, ist der Präzisionshahn P_1 noch zu weit geöffnet. Die Kapillare über dem Eisenkern ist von vornherein so einzustellen, dass dem letztern ein Spielraum von etwa 1—2 mm für die Bewegung bleibt. Durch allmähliches Herabschrauben der Kapillare erfolgt nun die letzte Feinregulierung für einen gleichmässigen und ruhigen Gang. Man hat es innerhalb gewisser Grenzen ganz in der Hand, den Rhythmus der Regulierung abzuändern. Wenn der Schwimmer leicht spielt, können mehrere Stösse in einer Sekunde und eine feste Einstellung des Barometers erzielt werden.

Die ganz genaue Einstellung auf einen gewünschten Druck erfolgt, wie oben beschrieben, durch kurzes Öffnen entweder des Hahns h_1, um den Druck etwas zu reduzieren, oder des Hahns h_2, um ihn etwas

zu erhöhen. Für eine minimale Änderung empfiehlt sich rasches Drehen des betreffenden Hahns um 180°.

Um den Apparat ausser Betrieb zu setzen, wird der Hahn h_1 ge-

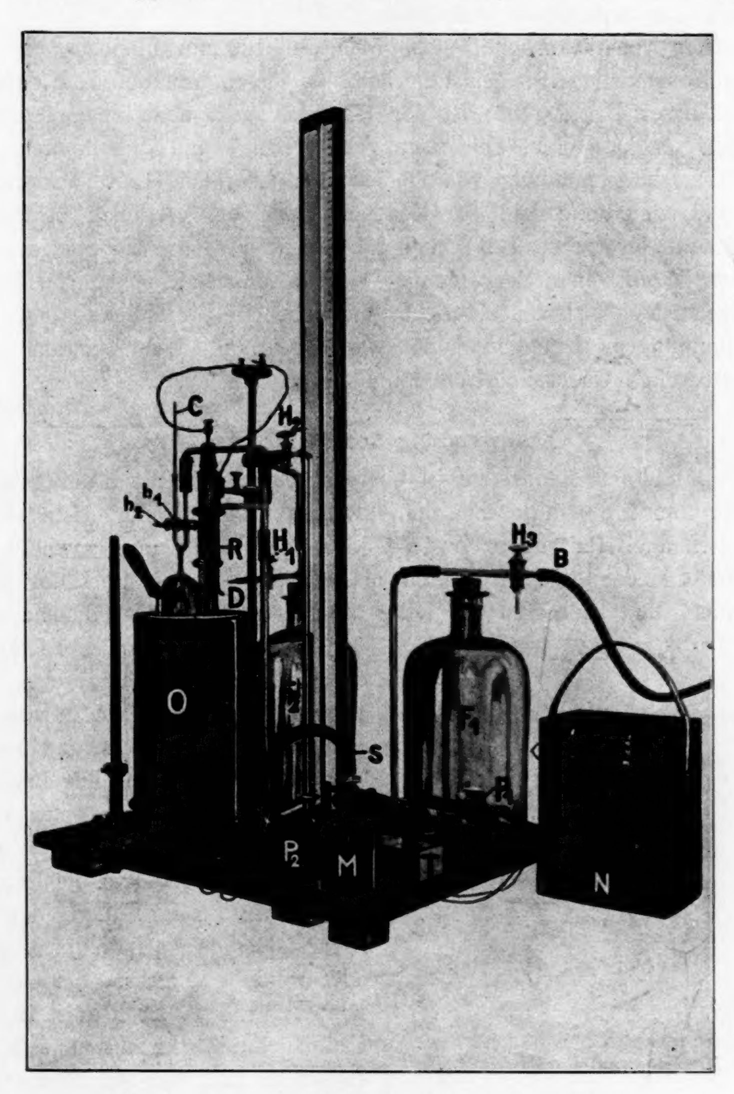


Fig. 6. Aufbau des Apparats auf einem Grundbrett.

öffnet, die Verbindung mit der Saugpumpe durch den Hahn H_3 abgeschnitten und der Regulierhahn P_1 so weit geöffnet, dass allmählich Luft in den Apparat eindringt.

Eine noch genauere Kontrolle kleiner Intervalle als mit dem Barometer ist mittels eines in $^1/_{100}{}^0$ geteilten Beckmannschen Thermometers möglich. Es gelingt leicht, die Temperatur auf einen beliebigen Punkt der Thermometerskala einzustellen.

Der Apparat arbeitet sicher bis auf 100 mm hinab, wobei sich eine Konstanz des Siedens innerhalb $^1/_{100}{}^0$ leicht erhalten lässt. Unterhalb dieser Druckgrenze ist der Manostat auch noch zu gebrauchen, doch treten dann leichte Schwankungen des Drucks und der Temperatur auf.

Durch Anwendung von Siedekapillaren, welche Luft nachströmen lassen, kann eine leidliche Konstanz auch bei erheblich niedrigern Drucken, bis zu etwa 6 mm herab erzielt werden, wie gelegentliche Versuche mit einer Gerykpumpe — ohne Manostat — ergeben haben. Jedoch ist es bisher noch nicht gelungen, ein für Molekulargewichtsbestimmungen genügend konstantes Sieden in dem Vakuum einer Gaedeschen Quecksilbertrommelpumpe zu erzielen.

Anwendung des Manostaten.

Durch den Manostaten ist ein sehr bequemes Hilfsmittel geboten, nicht nur für ebullioskopische Versuche unter vermindertem Druck, sondern auch für andere Zwecke. Schon lange ist man gewohnt, die Dämpfe siedender Flüssigkeiten als konstante Temperaturbäder anzuwenden. Man kann nun mit Hilfe des Manostaten die Siedetemperatur der betreffenden Flüssigkeit innerhalb weiter Grenzen herabsetzen und nach Belieben, unabhängig vom Atmosphärendruck, auf eine gewünschte Temperatur einstellen. Für kryoskopische Untersuchungen mit hochschmelzenden Lösungsmitteln kann man so erreichen, dass die Konvergenztemperatur im Innern des Gefriergefässes je nach Wunsch mehr oder weniger unterhalb der Gefriertemperatur liegt. Ebenso ist für die Untersuchung sehr langsam sich einstellender und von der Temperatur abhängiger Gleichgewichte ein bequemer Ersatz für andere, umständlichere thermostatische Einrichtungen erzielt, zumal vollkommene Konstanz für beliebig lange Zeit erreicht werden kann.

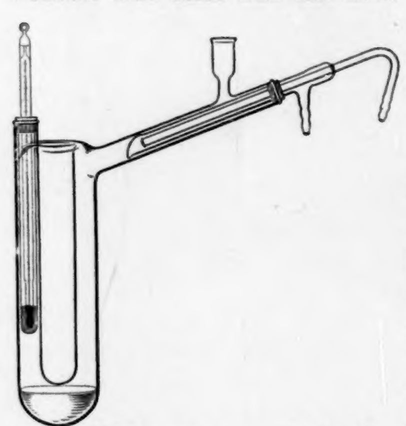


Fig. 7. Siedemantel. $^1/_6$ nat. Grösse.

Als Wärmebad wurde meist der für ebullioskopische Zwecke be-

währte Siedemantel benutzt, der sich bequem mit dem Manostaten verbinden lässt (Fig. 7).

Für Siedetemperaturen über 100° wird, soweit die blosse Luftkühlung nicht genügt, am besten ein Wasserkühler aus Quarzglas angewandt, welcher auch bei den schroffsten Temperaturübergängen nicht springt. Für ganz hohe Temperaturen 400° und höher ist von uns kürzlich ein Siedemantel aus Borosilikatglas beschrieben worden[1]).

Zur Kontrolle der Badtemperatur dient ein in dem Tubus befestigtes Thermometer. Um das Thermometer eventuell ohne Unterbrechung des Vakuums gegen ein anderes austauschen zu können, wird in dem Tubus ein dünnwandiges, unten geschlossenes und mit wenig Quecksilber beschicktes Glasrohr befestigt. Wenn man das Thermometer mit dem Quecksilbergefäss in das Quecksilber eintaucht, nimmt es ausserordentlich rasch die Badtemperatur an.

Natürlich können für besondere Zwecke auch anders geformte Gefässe benutzt werden.

Die mechanischen Teile des Apparats hat der Mechaniker des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie, Curt Held, ausgeführt.

Der gesamte Manostat in der neuen Ausführung, sowie die besondern Teile, Flüssigkeitsregulator und Elektromagnet (D. R. G. M.) sind von der Firma Paul Altmann, Berlin NW. 6, zu beziehen.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **85**, 31 (1914).

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, den 28. Februar 1914.

Nachtrag zu der Arbeit von D. Zavrieff: Notiz über die Darstellung wässeriger kolloidaler Lösungen von unedlen Metallen durch Zerstäubung.

Von

Richard Lorenz.

(Eingegangen am 12. 5. 14.)

Herr Prof. Dr. Bredig macht mich in freundlicher Weise darauf aufmerksam, dass er bereits im Jahre 1900[1]) durch Zerstäubung nach seiner Methode wässerige Lösungen von kolloidalem Kadmium und Zink dargestellt hat. Immerhin darf bemerkt werden, dass die von Zavrieff ausgearbeitete Methode sich von der Bredigschen nicht unwesentlich unterscheidet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 127 (1900).

Frankfurt a. M., Institut für physikal. Chemie des Physikalischen Vereins, Mai 1914.

Ebullioskopisches Verhalten von Lösungsmitteln bei verschiedenen Drucken. I.

(Benzol, Chloroform, Äthylalkohol.)

Von

Ernst Beckmann und Otto Liesche.

(Nach gemeinsamen Versuchen mit **Julius von Bosse.**)

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 3. 14.)

In der Abhandlung „Ebullioskopische Konstanten“ [1]): wurde ganz allgemein das Verhalten der Lösungsmittel bei beliebigen Drucken und Temperaturen berücksichtigt. Die Formeln für die ebullioskopische Konstante, welche von besondern einschränkenden Bedingungen (Siedepunkt bei Atmosphärendruck) frei sind, waren die folgenden [2]):

(I) $$K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right),$$

(II) $$K = \frac{RT^2}{100\,w},$$

(III) $$K = \frac{0{\cdot}004343 \, . \, M \, . \, T\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log \frac{\pi}{p}},$$

wohingegen die Trouton-Schiffsche Gleichung $K = 0{\cdot}0096\ MT$, wie auch die Waldensche $K = 0{\cdot}0011089 \frac{T^2}{a^2}$ nur für den Siedepunkt bei Atmosphärendruck und nur für nicht associierte Flüssigkeiten gelten.

Im folgenden sollen die Resultate einer Reihe inzwischen mit verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführten Untersuchungen mitgeteilt, sowie im Anschluss an die obigen Formeln berechnet und diskutiert werden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, **337** (**1914**).

[2]) Die Bedeutung der Buchstaben in den Formeln stimmt mit der zitierten Abhandlung überein.

Apparatur.

Als manostatische Einrichtung, mit welcher durch ein Gabelrohr gleichzeitig das elektrisch [1]) geheizte Siederohr und der Siedemantel verbunden waren, kam der früher beschriebene Manostat [2]) zur Verwendung mit den während dieser Arbeit allmählich erreichten und kürzlich mitgeteilten [3]) Verbesserungen des Manostaten für Unterdruck.

Zur Vermeidung von Fraktioniererscheinungen wurde unter Überleiten von trockener Luft oder trockenem Stickstoff jedesmal vor dem Versuch ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert [4]). Zum Einwurf von Substanzpastillen diente der früher beschriebene Glashahn [5]) mit einseitig verschlossener Kükenbohrung.

Der Siedemantel, in dem immer die gleiche Flüssigkeit unter dem gleichen Druck, wie im innern Siedegefäss, im Sieden erhalten wurde, war zum Schutz gegen Luftzug noch von einem weitern Glasmantel (abgesprengtes Becherglas) umgeben. Nur bei hochsiedenden Substanzen (oberhalb 200°) wurde der Glasmantel noch teilweise mit Asbest ausgestopft und mit Asbest abgedeckt.

Der Siedemantel wurde bei Siedetemperaturen von etwa 80° an nicht direkt, sondern durch ein kleines, mit Woodschem Metall gefülltes Bad aus Eisen geheizt. Diese Heizung führte eine ausgezeichnete Übertragung der Wärme und ein gutes, regelmässiges Sieden der Flüssigkeit im Siedemantel herbei, namentlich wenn in diesem noch Siedeerleichterer in Form von Platintetraedern verwandt wurden. Auch geschmolzenes Woodsches Metall in der siedenden Flüssigkeit selbst erwies sich als Siedeerleichterer sehr brauchbar.

Für niedrig siedende Stoffe wurde mit Vorteil statt des Metallbades ein Paraffinbad benutzt, in welches der Siedemantel eintauchte.

Bei erheblich über 100° siedenden Flüssigkeiten wurden statt der Wasserkühler aus Glas sog. Innenkühler mit äusserem Wasserrohr aus Quarz verwendet, wodurch auch beim Aufdestillieren sehr heisser Dämpfe ein Springen des Wasserrohrs sicher vermieden wird. Bei Lösungsmitteln mit einem Siedepunkt oberhalb 200° (Naphtalin, Diphenyl) wurde die Wasserkühlung ganz weggelassen.

Die Gesamtanordnung des Siedeapparates ist aus der folgenden Abbildung ersichtlich.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 187 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 565 (1912).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 13 (1914).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 732 (1912).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 571 (1912).

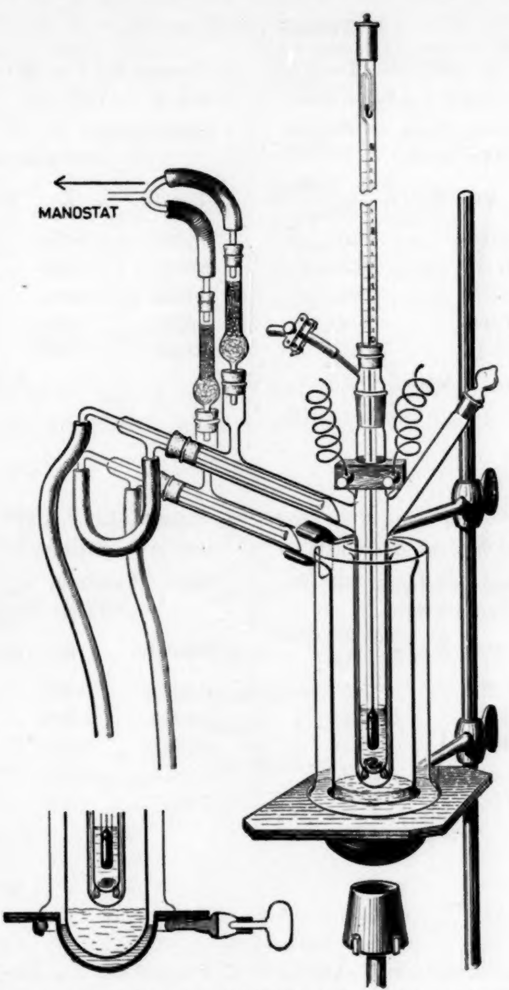


Fig. 1. Siedeapparat mit innerer elektrischer Heizung und äusserer Heizung durch Metallbad. $^1/_6$ nat. Grösse.

Experimentelles.

Es wurden zunächst drei, bereits von K. Drucker[1]) bei verschiedenen Drucken ebullioskopisch untersuchte Lösungsmittel: Benzol, Chloroform, Äthylalkohol zum Vergleich nochmals untersucht.

Die mit gelöster Substanz ermittelten Werte sind in folgenden Tabellen aufgeführt:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 612 (1910).

I. Benzol ($C_6H_6 = 78$).

1. Versuch bei $t = 100°$ (abs. $T = 373°$) und p = **1371 mm** (= 1·804 Atm.)

Gelöst: Benzil ($C_{14}H_{10}O_2 = 210$) in 18·63 g Benzol

g Benzil	dt	$K = \frac{210 \,.\, 18{\cdot}63\, dt}{100\, g}$
0·1322	0·098	29·0
0·2347	0·173	28·8
0·3929	0·286	28·5
0·5448	0·395	28·4
0·7039	0·510	28·3
		Mittel: 28·6

2. Versuch bei $t = 90°$ (abs. $T = 363°$) und p = **1039 mm** (= 1·367 Atm.)

Gelöst: Benzil ($C_{14}H_{10}O_2 = 210$) in 15·39 g Benzol.

g Benzil	dt	$K = \frac{210 \,.\, 15{\cdot}39\, dt}{100\, g}$
0·1486	0·131	28·5
0·2700	0·237	28·4
0·4016	0·335	28·6
0·6231	0·544	28·2
0·8003	0·689	27·8
		Mittel: 28·3

3. Versuch bei $t = 79°$ (abs. $T = 352°$) und p = **740 mm** (= 0·974 Atm.)

Gelöst: Naphtalin ($C_{10}H_8 = 128$) in 20·42 g Benzol.

g Naphtalin	dt	$K = \frac{128 \,.\, 20{\cdot}42\, dt}{100\, g}$
0·2255	0·220	25·5
0·4519	0·439	25·4
0·6368	0·617	25·3
0·8483	0·817	25·2
1·1199	1·068	24·9
		Mittel: 25·3

4. Versuch bei $t = 71°$ (abs. $T = 3440$) und p = **575 mm** (= 0·757 Atm.)

Gelöst: Naphtalin ($C_{10}H_8 = 128$) in 17·2 g Benzol.

g Naphtalin	dt	$K = \frac{128 \,.\, 17{\cdot}2\, dt}{100\, g}$
0·3229	0·346	23·6
0·5856	0·629	23·6
0·7966	0·859	23·7
1·0071	1·080	23·6
1·2941	1·389	23·6
		Mittel: 23·6

5. Versuch bei $t = 58{\cdot}5°$ (abs. $T = 331{\cdot}5$) und p = **379 mm** (= 0·486 Atm.)

Gelöst: Naphtalin ($C_{10}H_8 = 128$) in 18·22 g Benzol.

g Naphtalin	dt	$K = \frac{128 \,.\, 18{\cdot}22\, dt}{100\, g}$
0·2770	0·261	22·0
0·5367	0·511	22·2
0·7635	0·724	22·1
0·9446	0·892	22·0
1·1427	1·067	21·8
1·4332	1·319	21·5
		Mittel: 21·9

6. Versuch bei $t = 52°$ (abs. $T = 325°$) und p = **303 mm** (= 0·399 Atm.)

Gelöst: Naphtalin ($C_{10}H_8 = 128$) in 21·56 g Benzol.

g Naphtalin	dt	$K = \frac{128 \,.\, 21{\cdot}56\, dt}{100\, g}$
0·2288	0·169	20·4
0·4729	0·351	20·5
0·6898	0·510	20·4
0·8958	0·660	20·3
1·2046	0·885	20·3
		Mittel: 20·4

7. Versuch $t = 42^\circ$ (abs. $T = 315^\circ$) und $p = 200$ mm = (0·263 Atm.)

Gelöst: Naphtalin ($C_{10}H_8 = 128$) in 20·9 g Benzol.

g Naphtalin	dt	$K = \frac{128 . 20·9\, dt}{100\, g}$
0·2541	0·188	19·8
0·4785	0·350	19·6
0·6946	0·511	19·7
0·9237	0·682	19·8
1·1951	0·887	19·9
		Mittel: 19·8

8. Versuch bei $t = 30^\circ$ (abs. $T = 303^\circ$) und $p = 118$ mm (= 0·155 Atm.)

Gelöst: Naphtalin ($C_{10}H_8 = 128$) in 17·91 g Benzol.

g Naphtalin	dt	$K = \frac{128 . 17·91\, dt}{100\, g}$
0·1862	0·140	17·2
0·4027	0·304	17·3
0·6514	0·487	17·1
0·8992	0·675	17·2
1·1390	0·870	17·5
		Mittel: 17·3

9. Versuch bei $t = 18^\circ$ (abs. $T = 291^\circ$) und $p = 71$ mm (= 0·0934 Atm.)

Gelöst: Kampfer ($C_{10}H_{16}O = 152$) in 15·76 g Benzol.

g Kampfer	dt	$K = \frac{152 . 15·76\, dt}{100\, g}$
0·2000	0·133	15·9
0·3655	0·250	16·4
0·5791	0·393	16·3
0·7879	0·535	16·3
1·0033	0·682	16·3
		Mittel: 16·2

Zusammenstellung.

Benzol.

t	p mm	K (neu bestimmt)	K (Drucker)	K_1	K_2	K_3
100°	1371	28·6	—	—	31·8	27·5
90	1039	28·3	—	—	29·1	26·7
80·2	**760**	25·7	—	26·1	26·7	26·4
79	740	25·3	26·8	25·5	26·4	26·3
71	575	23·6	24·7	23·5	24·7	25·0
58·5	369	21·9	21·7	21·8	22·2	23·2
52	303	20·4	20·2	21·5	21·0	22·3
42	200	19·8	19·0	20·4	19·3	20·7
30	118	17·3	18·1	17·1	17·5	19·0
18	71	16·2	16·0	15·9	15·8	17·5

Die Kolumne 3 enthält die Resultate der oben mitgeteilten Bestimmungen. Für Atmosphärendruck wurde das Resultat einer frühern Bestimmung eingesetzt [1]).

Die Kolumne 4 enthält zum Vergleich die von Drucker [2]) ermittelten Werte.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 555 (1907).

[2]) Loc. cit.

Die Werte K_1 wurden nach der Formel I $\left(K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left[\frac{dt}{dp}\right]\right)$ berechnet, wobei der Wert $\frac{dt}{dp}$ aus den Mitteilungen Kahlbaums[1]) durch rechnerische und graphische Interpolation bestimmt wurde.

Die Werte K_2 wurden nach der Formel II $\left(K = \frac{RT^2}{100\,w}\right)$ berechnet, wobei w aus der Regnaultschen Gleichung:

$$w = 109{\cdot}0 - 0{\cdot}135\,50\,t - 0{\cdot}000\,851\,5\,t^2$$

bestimmt wurde.

Die Werte K_3 wurden nach der Formel III:

$$\left(K = \frac{0{\cdot}004\,343\,.\,M.\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log \frac{\pi}{p}}\right)$$

berechnet. Hierbei wurde für Θ (kritische Temperatur in abs. Zählung) 561·5° für π (kritischer Druck) 47·89 Atm. angenommen[2]).

Aus der nach Nernst revidierten Trouton-Schiffschen[3])-Gleichung:

$$K = M.T \cdot \frac{1}{479 \log T - 0{\cdot}353\,T}$$

folgt für die Siedetemperatur bei Atmosphärendruck: **24·9.**

Die korrigierte Waldensche Gleichung, welche die spezifische Kohäsion a^2 einbezieht, liefert für $a^2_{80\cdot2^0} = 5{\cdot}18$,

$$K = \frac{0{\cdot}000\,431\,5\,T^2}{a^2} \cdot \log T = \mathbf{26{\cdot}5}.$$

II. Chloroform. ($CHCl_3 = 119{\cdot}4$).

1. Versuch bei $t = 70°$ (abs. $T = 343°$) und p = **1010 mm** (= 1·329 Atm.)

Gelöst: Benzil ($C_{14}H_{10}O_2 = 210$) in 26·2 g Chloroform.

g Benzil	dt	$K = \frac{210\,.\,26{\cdot}2\,dt}{100\,g}$
0·1456	0·108	40·8
0·2580	0·194	41·4
0·3933	0·296	41·4
0·4920	0·372	41·6
0·6676	0·508	41·9
	Mittel	41·4

2. Versuch bei $t = 60°$ (abs. $T = 333°$) und p = **731 mm** (= 0·962 Atm.)

Gelöst: Kampfer ($C_{10}H_{16}O = 152$) in 24·57 g Chloroform.

g Kampfer	dt	$K = \frac{152\,.\,24{\cdot}57\,dt}{100\,g}$
0·1922	0·198	38·5
0·3801	0·393	38·6
0·6754	0·703	38·9
0·9521	0·983	38·6
	Mittel	38·7

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 603 (1898).

[2]) Landolt-Börnstein 4. Aufl. S. 442.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 343 (1914).

3. Versuch bei $t = 51°$ (abs. $T = 324°$) und p = **541 mm** (= 0·712 Atm.)

Gelöst: Kampfer ($C_{10}H_{14}O$ = 152) in 26·0 g Chloroform.

g Kampfer	dt	$K = \frac{152 \cdot 26{\cdot}0\, dt}{100\,g}$
0·2300	0·204	35·1
0·4273	0·378	35·0
0·6351	0·563	35·0
0·9103	0·813	35·3
	Mittel	35·1

4. Versuch bei $t = 40°$ (abs. $T = 313°$) und p = **366 mm** (= 0·482 Atm.)

Gelöst: Benzil ($C_{14}H_{10}O_4$ = 210) in 27·81 g Chloroform.

g Benzil	dt	$K = \frac{210 \,.\, 27{\cdot}81\, dt}{100\,g}$
0·3166	0·177	32·6
0·4942	0·279	33·0
0·6736	0·383	33·2
0·9578	0·544	33·2
1·2671	0·720	33·2
	Mittel	33·0

5. Versuch bei $t = 30°$ (abs. $T = 303°$) und p = **239 mm** (= 0·192 Atm.)

Gelöst: Benzil ($C_{14}H_{10}O_4$ = 210) in 27·84 g Chloroform.

g Benzil	dt	$K = \frac{210 \,.\, 27{\cdot}84\, dt}{100\,g}$
0·2940	0·145	28·8
0·4925	0·246	29·2
0·6791	0·340	29·3
0·9641	0·489	29·7
1·2657	0·646	29·8
	Mittel	29·4

6. Versuch bei $t = 18°$ (abs. $T = 291°$) und p = **146 mm** (= 0·192 Atm.)

Gelöst: Kampfer ($C_{10}H_{16}O$ = 152) in 24·37 g Chloroform.

g Kampfer	dt	$K = \frac{152 \,.\, 24{\cdot}37\, dt}{100\,g}$
0·2197	0·160	27·0
0·4293	0·309	26·7
0·6831	0·499	27.1
0·8984	0·658	27·1
1·1543	0·848	27·2
	Mittel	27·0

Zusammenstellung.

Chloroform.

t	p mm	K (neu bestimmt)	K (Drucker)	K_1	K_2	K_3
70°	1010	41·1	—	—	38·7	39·1
61·2	**760**	**38·8**	**39·1**	**36·8**	**36·2**	**37·1**
60	731	38·7	—	36·6	35·8	36·8
51	541	35·1	37·0	33·4	33·5	34·8
40	366	33·0	34·5	30·5	30·7	32·4
30	239	29·4	31·0	29·7	28·9	30·1
18	146	27·0	—	27·8	25·7	27·8

Die Kolumne 3 enthält die Resultate der oben mitgeteilten Bestimmungen. Für Atmosphärendruck wurde das Resultat einer frühern Bestimmung eingesetzt[1]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 557 (1907).

Die Kolumne 4 enthält zum Vergleich die von Drucker[1]) mitgeteilten Werte.

Die Werte K_1 wurden nach der Formel I $\left[K = \frac{M}{100} \cdot p \left(\frac{dt}{dp}\right)\right]$ berechnet, wozu die Werte $\frac{dt}{dp}$ in einer besondern Versuchsserie mit Hilfe des Manostaten bestimmt wurden. Hierbei wurde folgendes Resultat erhalten:

t	$\frac{dt}{dp}$
60°	0·0419
51	0·0514
40	0·0697
30	0·1042
18	0·1597

Die Werte K_2 wurden nach der Formel II $\left(K = \frac{RT^2}{100\,w}\right)$ berechnet, wobei w aus der Regnault-Winkelmannschen Gleichung bestimmt wurde:

$$w = 67{\cdot}0 - 0{\cdot}08519\,t - 0{\cdot}0001444\,t^2.$$

Die Werte K_3 wurden nach der Formel III:

$$\left(K = \frac{0{\cdot}004343\,MT\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log\frac{\pi}{p}}\right)$$

berechnet. Hierbei wurde $\Theta = 531{\cdot}8^0$ (in absoluter Zählung) $\pi = 54{\cdot}9$ Atm. angenommen[2]).

Aus der nach Nernst revidierten Trouton-Schiffschen Gleichung $K = M.T \frac{1}{479 \log T - 0{\cdot}353\,T}$ folgt für die Siedetemperatur bei Atmosphärendruck: 36·6.

Die korrigierte Waldensche Gleichung liefert für $a^2_{61\cdot 2} = 3{\cdot}15$:

$$K = \frac{0{\cdot}0004315\,T^2}{a^2} \cdot \log T = 38{\cdot}6.$$

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl. S. 443.

III. Äthylalkohol ($C_2H_6O = 46$).

1. Versuch bei $t = 90°$ (abs. $T = 363°$) und p = **1225 mm** (= 1·612 Atm.)

Gelöst: Benzil ($C_{14}H_{10}O_2 = 210$) in 10·88 g Äthylalkohol.

g Benzil	dt	$K = \frac{210 \,.\, 10{\cdot}88\, dt}{100\, g}$
0·1446	0·086	13·6
0·2911	0·167	13·1
0·4315	0·245	13·0
	Mittel	13·2

2. Versuch bei $t = 77°$ (abs. $T = 350°$) und p = **740 mm** (= 0·974 Atm.)

Gelöst: Kampfer ($C_{10}H_{16}O = 152$) in 19·6 g Äthylalkohol.

g Kampfer	dt	$K = \frac{152 \cdot 19{\cdot}6\, dt}{100\, g}$
0·2463	0·096	11·6
0·4656	0·170	10·9
0·6740	0·245	10·8
0·8892	0·320	10·7
1·1792	0·425	10·7
	Mittel	10·9

3. Versuch bei $t = 68°$ (abs. $T = 341°$) und p = **509 mm** (= 0·670 Atm.)

Gelöst: Kampfer $C_{10}H_{16}O = 152$) in 18·27 g Äthylalkohol.

g Kampfer	dt	$K = \frac{152 \,.\, 18{\cdot}27\, dt}{100\, g}$
0·1925	0·070	10·1
0·3701	0·139	10·4
0·5638	0·209	10·3
0·7710	0·281	10·1
0·9811	0·358	10·1
	Mittel	10·2

4. Versuch bei $t = 61°$ (abs. $T = 334°$) und p = **353 mm** (= 0·464 Atm.)

Gelöst: Kampfer $C_{10}H_{16}O = 152$) in 17·38 g Äthylalkohol.

g Kampfer	dt	$K = \frac{152 \,.\, 17{\cdot}38\, dt}{100\, g}$
0·1668	0·065	10·3
0·3736	0·144	10·2
0·5950	0·229	10·2
0·7709	0·295	10·1
1·0733	0·408	10·0
	Mittel	10·2

5. Versuch bei $t = 51{\cdot}5°$ (abs. $T = 324{\cdot}5°$) und p = **235 mm** (= 0·309 Atm.)

Gelöst: Kampfer ($C_{10}H_{16}O = 152$) in 17·77 g Äthylalkohol.

g Kampfer	dt	$K = \frac{152 \,.\, 17{\cdot}77\, dt}{100\, g}$
0·2333	0·077	8·9
0·4792	0·164	9·2
0·7085	0·243	9·3
0·8953	0·307	9·3
1·1061	0·378	9·2
	Mittel	9·2

6. Versuch bei $t = 40°$ (abs. T = 313°) und p = **133 mm** (= 0·175 Atm.)

Gelöst: Kampfer ($C_{10}H_{16}O = 152$) in 14·9 g Äthylalkohol.

g Kampfer	dt	$K = \frac{152 \,.\, 14{\cdot}9\, dt}{100\, g}$
0·4915	0·200	9·2
0·8073	0·324	9·1
1·1109	0·450	9·2
1·4516	0·580	9·0
	Mittel	9·1

7. Versuch bei $t = 18°$ (abs. $T = 291°$) und p = **40 mm** (= 0·0526 Atm.)

Gelöst: Kampfer ($C_{10}H_{16}O = 152$) in 13·8 g Äthylalkohol.

0·2364	0·086	7·6
0·4796	0·177	7·7
0·7237	0·264	7·6
0·9424	0·347	7·7
	Mittel	7·7

Zusammenstellung.

Äthylalkohol.

t	p mm	K (neu bestimmt)	K (Drucker)	K_1	K_2	K_3
90°	1225	13·2	—	13·0	13·0	13·5
78·4	**760**	**12·0**	—	**11·9**	**11·8**	**12·5**
77	740	10·9	11·2	11·9	11·7	12·4
68	509	10·2	10·4	11·2	11·0	11·7
61	353	10·2	10·1	9·8	10·4	11·1
51·5	235	9·2	9·3	9·8	9·7	10·4
40	133	9·1	8·4	9·1	8·9	9·6
18	40	7·7	—	7·6	7·6	8·2

Die Kolumne 3 enthält die Resultate der oben mitgeteilten Bestimmungen. Für Atmosphärendruck wurde das Resultat einer frühern Bestimmung eingesetzt[1]).

Die Kolumne 4 enthält zum Vergleich die von Drucker[2]) ermittelten Werte.

Die Werte K_1 wurden nach der Formel I $\left[K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)\right]$ berechnet. Hierzu wurden die Werte $\frac{dt}{dp}$ unterhalb Atmosphärendruck aus den Angaben Kahlbaums berechnet[3]), für Atmosphärendruck wurde der Wert $\frac{dt}{dp} = 0{\cdot}034$ eingesetzt[4]); für den höchsten Druck wurden die Angaben Schmidts benutzt[5]).

Die Werte K_2 wurden nach der Formel II $\left(K = \frac{RT^2}{100\,w}\right)$ berechnet, wobei w den Angaben von Sydney Young[6]) entnommen wurde.

Die Werte K_3 wurden nach der Formel III:

$$\left(K = \frac{0{\cdot}004343\,MT\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log \frac{\pi}{p}}\right)$$

berechnet. Hierbei wurde $\Theta = 516{\cdot}1$ (in absoluter Zählung) und $\pi = 62{\cdot}96$ Atm. angenommen[7]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 194 (1908).
[2]) Loc. cit.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 603 (1898).
[4]) Nach Tabelle Landolt-Börnstein, 4. Aufl. S. 434.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 634 (1891).
[6]) Sc. proc. R. Dub. Soc. [N. S.] 12; Tables Annuelles, Vol. I, 77 (1910).
[7]) Nach Young; Landolt-Börnstein, 4. Aufl. S. 440.

Hingegen müssen hier, bei einem stark associierenden Lösungsmittel, die Trouton-Schiff-Nernstsche Formel, sowie die Waldensche Formel auch bei Atmosphärendruck versagen. In der Tat erhalten wir:

$$K = M.T \frac{1}{479 \log T - 0{\cdot}353\, T} = 14{\cdot}8$$

und

$$K = \frac{0{\cdot}0004315\, T^2}{a^2} \log T = 28{\cdot}4 \qquad (a^2 = 4{\cdot}78).$$

Besonders charakteristisch ist das letzte Resultat. Die Waldensche Formel ergibt bei associierten Flüssigkeiten einen ganz abnorm hohen Wert.

Aus den Zusammenstellungen geht hervor, dass die verschiedenen mit gelöster Substanz erhaltenen und mit Hilfe der Formeln berechneten Konstanten mit sinkender Temperatur den gleichen Gang aufweisen. Eine exakte Übereinstimmung entsprechender Werte findet jedoch selten statt. Für die theoretische Berechnung ist dies dadurch verständlich, dass die benutzten Grössen der Dampfspannungen, der kritischen Daten und der Verdampfungswärmen teilweise noch mit Unsicherheiten verbunden sind. Soweit hingegen diese Grössen sicher stehen, scheinen die drei benutzten Formeln gleichwertig zu sein.

Zusammenfassung.

Es wurde das ebullioskopische Verhalten der drei Lösungsmittel Benzol, Chloroform und Alkohol unter verschiedenen Drucken studiert, und im allgemeinen gute Übereinstimmung mit den von Drucker gegebenen Werten gefunden. Die erhaltenen ebullioskopischen Konstanten wurden mit Hilfe der bekannten Formeln und mit Hilfe der kürzlich neu aufgestellten Formeln kontrolliert, wobei sich auch befriedigende Übereinstimmung ergab.

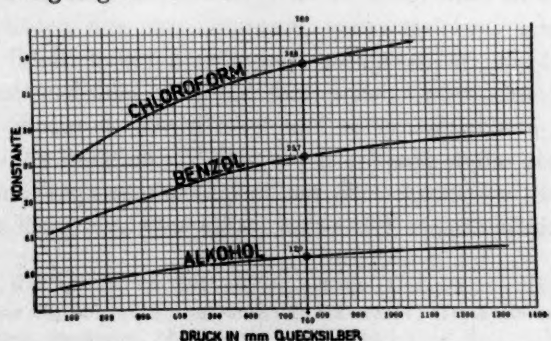


Fig. 2. Benzol, Chloroform, Äthylalkohol. Änderung der ebullioskopischen Konstanten mit dem Druck.

Die Änderung der empirisch gefundenen ebullioskopischen Konstanten mit dem Druck ist in vorstehendem Kurvenbild dargestellt.

Für den Siedepunkt unter Atmosphärendruck gibt die folgende Tabelle einen Überblick.

Lösungsmittel	Siedepunkt	Konstante neu bestimmt	$K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)$	$K = \frac{RT^2}{100\,w}$	$K = \frac{0{\cdot}004343\,MT\left(1-\frac{T}{\Theta}\right)}{\log\frac{\pi}{p}}$	$K = \frac{M\,.\,T}{479\log T - 0{\cdot}353\,T}$	$K = \frac{0{\cdot}0004315\,T^2}{a^2} \cdot \log T$
Benzol	80·2	25·7	26·1	26·7	26·4	24·9	26·5
Chloroform	61·2	38·8	36·8	36·2	37·1	36·6	38·6
Alkohol	78·4	12·0	11·9	11·8	12·5	14·8	28·4

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, den 13. März 1914.

Beiträge zur Kinetik des thermischen Ausbleichens von Farbstoffen.

Von

S. Wawilow.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 3. 14.)

Wie Lasareff[1]) gezeigt hat, erwies sich die Reaktion des Ausbleichens von Farbstoffen, die in Kollodiumhäutchen auf das Glas aufgetragen sind, als sehr geeignet zum Studium der Eigenschaften der photochemischen Reaktionen. Lasareff gelang es, nachzuweisen, dass die Menge des ausgeblichenen Farbstoffs im Gebiete eines Absorptionsstreifens der absorbierten Energie genau proportional und von der Wellenlänge unabhängig ist. Die Verminderung des lichtempfindlichen Bestandteils verläuft nach der ersten Ordnung (wenigstens wenn das Lichtfeld in der Schicht des Farbstoffs beinahe homogen ist, das heisst bei kleinen Konzentrationen und am Anfange des Ausbleichens). Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist, wie Schwezow[2]) in seiner Untersuchung, die nach der Lasareffschen Methode ausgeführt worden ist, gefunden hat, ausserordentlich klein (der kleinste von bisher bekannten Temperaturkoeffizienten der photochemischen Reaktionen, 1·038 bis 1·084).

Alle die von Lasareff und Schwezow untersuchten Farbstoffe bleichen in Kollodiumhäutchen bei erhöhter Temperatur auch im Dunkeln aus. Es erschien nun von Interesse, zu vergleichen, inwiefern diese thermische Reaktion des Ausbleichens sich von der im Licht vor sich gehenden unterscheidet. Aus den zahlreichen Untersuchungen von Bodenstein, Weigert, Plotnikow und andern Forschern geht es klar hervor, dass die Reaktion im Licht überhaupt ganz anders als im Dunkeln verläuft. Der Temperaturkoeffizient der photochemischen Reaktionen ist immer sehr klein (der Eins nahe), indem der entsprechende Koeffizient

[1]) Ann. d. Phys. [4] 24, 661 (1907); ebenda [4] 37, 812 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 657 (1912); vgl. auch: P. Lasareff, Das Ausbleichen von Farbstoffen im sichtb. Spektrum· Moskau 1911 (russisch).

[2]) Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. 42, 257 (1910); Zeitschr. f. wissensch. Photogr. 9, 65 (1910).

der gewöhnlichen Reaktionen zwischen 2 und 3 liegt. Sehr oft ist die Ordnung der Reaktion im Licht niedriger, als die der thermischen Reaktion[1]).

Die vorliegende Arbeit beabsichtigt, das Ausbleichen im Dunkeln und im Licht von einigen Farbstoffen, derjenigen nämlich, die als Gegenstand der Untersuchungen von Lasareff gedient haben, in dieser Hinsicht zu vergleichen.

Die Versuchsanordnung.

Die zu untersuchenden Farbstoffe wurden in Kollodiumhäutchen auf die dünnen Diapositivglasplatten (9 × 9 cm) aufgetragen. Diese Platten wurden auf einer horizontal aufgestellten Tafel mit Farbstofflösung (Kollodium + Alkohollösung der Farbstoffe) begossen und getrocknet und nach dem in kleinere Platten (1·5 × 2·5 cm) zerschnitten. Es erwies sich, dass das Trocknen in einem Raume verlaufen muss, der gut vor Licht und Luftbewegungen geschützt ist, andernfalls bleicht das Häutchen stark aus und wird trübe. Da die Spuren der Säuren im Äther und Kollodium einen sehr schädlichen Einfluss ausüben, so wurden später nur die sorgfältig gereinigten Lösungsmittel (von Kahlbaum — pro analysi) gebraucht. Folgende Farbstoffe sind untersucht worden: Cyanin (Grübler); Lepidincyanin; Chynaldincyanin; Pinaverdol (Meister Lucius u. Brüning, Höchst a. M.).

Alle diese Farbstoffe besitzen eine so grosse Absorption im sichtbaren Spektrum, dass immer nur sehr verdünnte Lösungen gebraucht wurden (0·0001 g per ccm im Durchschnitt).

Die Messung des Ausbleichens geschah auf spektrophotometrischem Wege (ebenso wie in den oben erwähnten Untersuchungen von Lasareff). Es wurde nämlich das Versinken des Absorptionsmaximums beobachtet. Als Spektrophotometer wurde das von König und Mertens benutzt.

Der Thermostat, in welchem die Reaktion verläuft, ist auf dem Prinzip des stationären Abfalls der Temperatur mit dem Abstande konstruiert. Eine Messingstange MM (Fig. 1), 45 cm Länge, 16 cm Quadratquerschnitt hat an einem Ende einen elektrisch geheizten Ofen O, der aus Neusilberdraht (0·1 mm Durchmesser) besteht, die in den Asbestkarton eingewickelt ist. Eine Stromstärke von ungefähr 0·7 Amp. ist ausreichend, um im kleinen Abstand vom Ofen eine Temperatur von 110—120° zu erhalten. Das andere Ende der Stange ist in ein Messing-

---

[1]) Siehe dazu die Lehrbücher der Photochemie von J. Plotnikow, F. Weigert, A. Benrath, S. E. Sheppard und auch der Bericht von A. Coehn, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 7, 577 (1911).

reservoir R eingelötet, in dem sich Äther befindet, und der mit einem Rückflusskühler versehen ist. Nach einer halbstündigen Heizung der

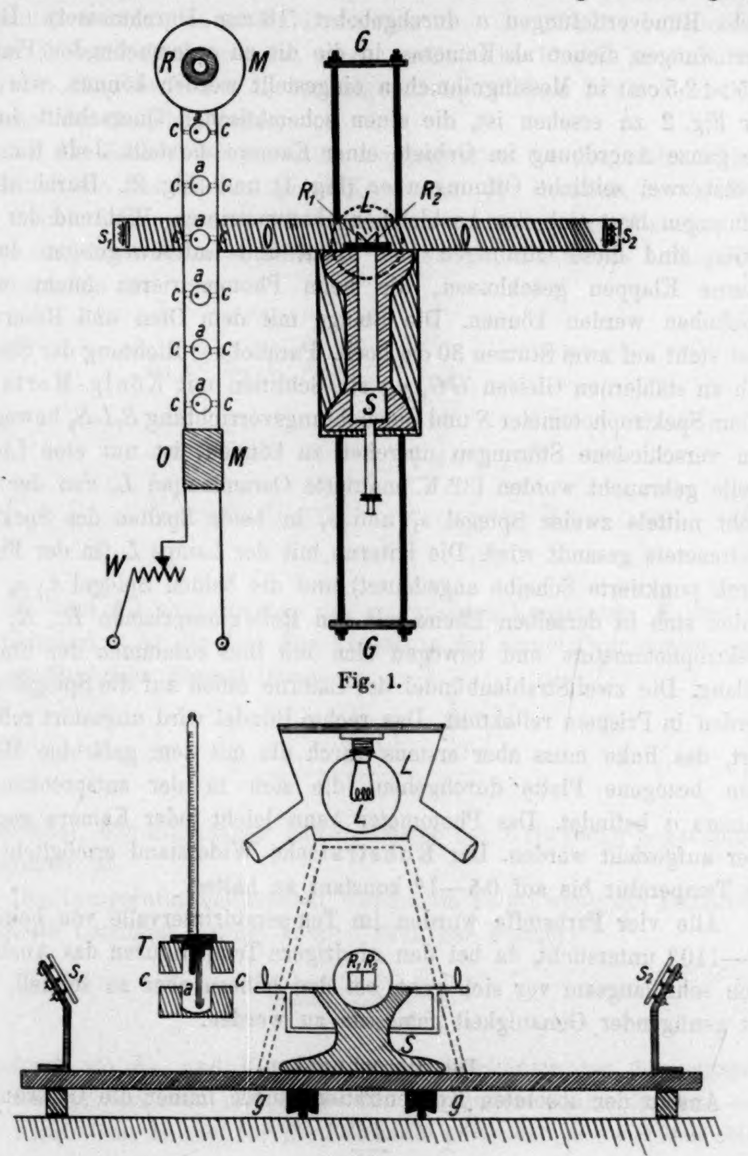


Fig. 1.

Fig. 2.

Stange beginnt der Äther zu sieden, und auf solche Weise bleibt das eine Ende der Stange immer bei derselben Temperatur (35°). Dieser

Umstand ermöglicht eine sehr leichte Regulierung der Temperatur mittels eines Ruhstratschen Widerstandes W. Der Stange entlang sind sechs Rundvertiefungen a durchgebohrt (18 mm Durchmesser). Diese Vertiefungen dienen als Kameras, in die die zu untersuchenden Platten ($1{\cdot}5 \times 2{\cdot}5$ cm) in Messingrähmchen eingestellt werden können, wie aus der Fig. 2 zu ersehen ist, die einen schematischen Querschnitt durch die ganze Anordnung im Gebiete einer Kamera darstellt. Jede Kamera besitzt zwei seitliche Öffnungen cc (Fig. 1) und (Fig. 2). Durch diese Öffnungen lässt sich das Ausbleichen photometrieren. Während der Reaktion sind diese Öffnungen vom Licht und Luftbewegungen durch eiserne Klappen geschlossen, die beim Photometrieren leicht weggeschoben werden können. Die Stange mit dem Ofen und Reservoir lässt steht auf zwei Stützen 30 cm hoch. Parallel zur Richtung der Stange sich an stählernen Gleisen GG, gg ein Schlitten mit König-Martensschem Spektrophotometer S und Beleuchtungsvorrichtung $S_1 L S_2$ bewegen. Um verschiedene Störungen umgehen zu können, ist nur eine Lichtquelle gebraucht worden (32 K. mattierte Osramlampe) L, von der das Licht mittels zweier Spiegel s_1 und s_2 in beide Spalten des Spektrophotometers gesandt wird. Die Laterne mit der Lampe L (in der Fig. 1 durch punktierte Scheibe angedeutet) und die beiden Spiegel s_1, s_2 befinden sich in derselben Ebene mit den Reflexionsprismen R_1, R_2 des Spektrophotometers und bewegen sich mit ihm zusammen der Stange entlang. Die zwei Strahlenbündel der Laterne fallen auf die Spiegel und werden in Prismen reflektiert. Das rechte Bündel wird ungestört reflektiert, das linke muss aber erstens durch die mit dem gefärbten Häutchen bezogene Platte durchgehen, die sich in der entsprechenden Kamera a befindet. Das Photometer kann leicht jeder Kamera gegenüber aufgestellt werden. Der Ruhstratsche Widerstand ermöglicht es, die Temperatur bis auf $0{\cdot}5$—1^0 konstant zu halten.

Alle vier Farbstoffe wurden im Temperaturintervalle von beinahe 60—110^0 untersucht, da bei den niedrigern Temperaturen das Ausbleichen sehr langsam vor sich geht, bei den höhern aber zu schnell, um mit genügender Genauigkeit gemessen zu werden.

Die Berechnungen.

Anstatt der absoluten Konzentration wurde immer die Grösse:

$$\frac{\Delta C}{C} \tag{1}$$

bestimmt, wo C die anfängliche Konzentration ist und ΔC die Verminderung dieser Konzentration; $\frac{\Delta C}{C}$ kann nach der Formel:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_0 - \lg \operatorname{tg} \alpha_t}{\lg \operatorname{tg} \alpha_0 - \lg \operatorname{tg} \alpha} \tag{2}$$

berechnet werden, wo α der Drehungswinkel des Nicols im Falle des reinen Kollodiumhäutchens ist, α_0 der anfängliche Winkel im Falle des gefärbten Häutchens und α_t derjenige zu irgendeiner Zeit t nach dem Anfange des Ausbleichens [1]).

Da die Zahlen der absoluten Konzentration des Farbstoffs fehlen, sind auch die weiter angeführten Konstanten der Reaktion der zweiten und dritten Ordnung nur relativ und unterscheiden sich von den üblichen um die konstanten Faktoren C und C^2, wo C die anfängliche Konzentration ist:

$$K_2' = K_2 . C = \frac{1}{t} \frac{\frac{\Delta C}{C}}{\left(1 - \frac{\Delta C}{C}\right)}, \tag{3}$$

$$K_3' = K_3 . C^2 = \frac{1}{t} \frac{\left(2 - \frac{\Delta C}{C}\right)\frac{\Delta C}{C}}{2\left(1 - \frac{\Delta C}{C}\right)^2} \;{}^{2)}. \tag{4}$$

K_2' und K_3' sind die von uns gebrauchten Konstanten, K_2 und K_3 die üblichen, t ist die Zeit. Die Konstante der ersten Ordnung ist nach der gewöhnlichen Formel berechnet:

$$K_1' = -\frac{\log\left(1 - \frac{\Delta C}{C}\right)}{t}, \tag{5}$$

wobei aber, der Einfachheit halber, immer der Briggsche Logarithmus genommen ist.

Die Temperaturkoeffizienten wurden im Falle, wenn die Reaktionskonstante bestimmt werden konnte, nach der Formel:

$$\eta = \left(\frac{K_{\vartheta_2}}{K_{\vartheta_1}}\right)^{\frac{10}{\vartheta_2 - \vartheta_1}} \tag{6}$$

berechnet, wo K_{ϑ_2} und K_{ϑ_1} die Reaktionskonstanten bei den entsprechenden Temperaturen und ϑ_2, ϑ_1 die Temperaturen sind. Es lässt sich aber nicht diese Formel für die Farbstoffe anwenden, bei welchen keine

---

[1]) Vgl. dazu die oben zitierten Untersuchungen von P. Lasareff.

[2]) Vgl. K. Jellinek, Physikal. Chemie der homogenen und heterogenen Gasreaktionen S. 714—715. Leipzig 1913.

Reaktionskonstante bestimmt werden konnte. Für solche Farbstoffe wurden die Koeffizienten angenähert nach der Formel:

$$\eta = \left(\frac{\frac{\Delta C_2}{C_2}}{\frac{\Delta C_1}{C_1}}\right)^{\frac{10}{\vartheta_2 - \vartheta_1}} \tag{7}$$

aus den ersten Stufen der Reaktion bestimmt.

Die Absorptionskurven der festen gefärbten Produkte der Reaktion wurden nach der Formel:

$$K = \log \operatorname{tg} \alpha_i - \log \operatorname{tg} \alpha \tag{8}$$

berechnet, die der Absorptionskonstante proportional ist (α_i entspricht dem Drehungswinkel des Nicols im Falle des gefärbten Häutchens, α dem Winkel im Falle des reinen Kollodiumhäutchens).

Ergebnisse.

In der Tabelle 1 sind die typischen Beispiele des Verlaufs der Reaktion mit der Zeit t (in Stunden) zusammengestellt. Für jeden Farbstoff wurden die Versuche manchmal wiederholt mit ähnlichen Ergebnissen. ϑ ist die Temperatur.

Tabelle 1.

Cyanin. $\vartheta = 101°$. $\lambda = 600\ \mu\mu$.

t	$\frac{\Delta C}{C}$	K_1'	K_2'
0·18	0·152	0·40	1·00
0·27	0·195	0·35	0·89
0·63	0·353	0·30	0·88
0·88	0·440	0·29	0·89
1·08	0·490	0·27	0·89
		Mittel	0·89

Lepidincyanin. $\vartheta = 106°$. $\lambda = 600\ \mu\mu$.

t	$\frac{\Delta C}{C}$	K_1'	K_2'
0·36	0·124	0·15	0·34
0·63	0·208	0·16	0·42
1·36	0·377	0·15	0·44
1·73	0·470	0·16	0·51
2·08	0·533	0·16	0·76
	Mittel	0·16	

Pinaverdol. $\vartheta = 116°$. $\lambda = 565\ \mu\mu$.

t	$\frac{\Delta C}{C}$	K_1'	K_2'	K_3'
0·15	0·085	0·26	0·62	0·65
0·26	0·137	0·25	0·61	0·66
0·45	0·178	0·19	0·48	0·53
0·70	0·220	0·15	0·40	0·46
1·00	0·275	0·14	0·38	0·45
1·40	0·308	0·11	0·32	0·39

Chinaldincyanin. $\vartheta = 113°$. $\lambda = 565\ \mu\mu$.

t	$\frac{\Delta C}{C}$	K_1'	K_2'	K_3'
0·15	0·044	0·13	0·31	0·31
0·33	0·091	0·12	0·30	0·32
0·60	0·119	0·09	0·22	0·24
0·86	0·141	0·08	0·19	0·21
1·20	0·166	0·07	0·17	0·18
1·60	0·196	0·06	0·15	0·17

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, verläuft die thermische Reaktion des Ausbleichens von Cyanin nach der zweiten Ordnung, indem im Licht das Ausbleichen unimolekularen Verlauf zeigt. Lepidincyanin bleicht nach der ersten Ordnung aus in Übereinstimmung mit dem Ausbleichen im Licht. Für die drei übrigen Farbstoffe gelang es nicht, die Ordnung zu bestimmen. Wie die Tabelle zeigt, fallen alle Konstanten für diese Farbstoffe mit der Zeit stark ab.

Temperaturkoeffizienten.

Die Temperaturkoeffizienten für Cyanin und Lepidincyanin wurden nach der Formel (6) bestimmt und für die übrigen drei Farbstoffe nach der Formel (7), wobei t willkürlich gleich 12 Minuten ausgewählt wurde und für diese Zeit die Koeffizienten aus den Kurven des Ausbleichens mit der Zeit ermittelt. Natürlich sind die auf solche Weise gewonnenen Koeffizienten nicht sicher und zeigen kleine Schwankungen. In der Tabelle 2 sind diese Koeffizienten zusammengestellt.

Tabelle 2.

Cyanin.

$\vartheta_2 - \vartheta_1$	η	$\vartheta_2 - \vartheta_1$	η
94—111	2·9	79—94	3·0
92—111	3·2	78—92	3·2
92—110	3·4	78—92	3·8
93—110	3·0	78—92	3·8
93—110	3·5	79—93	3·3
92—108	3·0	79—94	2·9
92—108	3·1	76—80	3·6
94—112	3·0	Mittel	3·4
90—108	3·1		
89—107	3·2		
Mittel	3·2		

Lepidincyanin.

$\vartheta_2 - \vartheta_1$	η
94—113	3·0
94—113	2·9
93—110	3·0
93—110	3·0
89—106	2·8
85—102	3·1
Mittel	3·0

Pinaverdol.

$\vartheta_2 - \vartheta_1$	η
97—116	2·7
97—116	3·4
97—116	3·3
89—106	3·2
86—102	3·9
Mittel	3·3

Chinaldincyanin.

$\vartheta_2 - \vartheta_1$	η
85—100	3·8
94—111	2·7
79—94	3·2
94—111	2·5
Mittel	3·0

Es ist leicht aus der Tabelle 2 zu ersehen, dass die Temperaturkoeffizienten in verschiedenen Versuchen stark genug variieren, was vor allem dem Einflusse von Kollodium zuzuschreiben ist, da in den ver-

schiedenen Versuchen verschiedene Konzentrationen von Kollodium gebraucht wurden, und das Kollodium auf das Ausbleichen katalytisch einwirkt. Die von Schwezow ermittelten Temperaturkoeffizienten des Ausbleichens von entsprechenden Farbstoffen im Licht befinden sich in der Tabelle 3.

Tabelle 3.

	η
Cyanin	1·036
Pinaverdol	1·069
Lepidincyanin[1])	1·03

Aus dem Vergleiche der Tabellen 2 und 3 sieht man sofort, dass es einen prinzipiellen Unterschied zwischen den Temperaturkoeffizienten des Ausbleichens im Dunkeln und im Licht gibt. Indem der erste durchschnittlich gleich 3 ist, ist der andere der 1 nahe.

Die festen gefärbten Produkte des Ausbleichens.

Während des Ausbleichens von allen vier Farbstoffen im Licht, so auch im Dunkeln, entwickeln sich feste Produkte mit kleiner Absorption. Es wäre nun von Interesse, die Produkte des thermischen und photochemischen Ausbleichens spektrophotometrisch zu vergleichen. Leider zersetzt sich bei den höhern Temperaturen auch das Kollodium und bildet feste braune Produkte, die die Absorptionskurve der Produkte von Farbstoffen zu messen verhindern. Je höher die Temperatur ist, und je länger das Ausbleichen dauert, umso schädlicher ist der Einfluss der Zersetzung des Kollodiums. Ausserdem ist es nicht ausgeschlossen, dass bei dauernder Heizung die Produkte von Farbstoffen sich ihrerseits zersetzen. Es lassen sich also nicht immer vergleichbare Absorptionskurven von Produkten des Ausbleichens im Dunkeln und im Licht gewinnen. In der Tabelle 4 sind zwei Beispiele der Absorption von Produkten angeführt, wo K nach der Formel (8) berechnet ist; um möglichst vergleichbare Kurven zu ermitteln, ist die Absorption der Produkte auf die Absorption des entsprechenden reinen, geheizten Kol-

[1]) In der Untersuchung von Schwezow fehlen leider die Angaben über den Temperaturkoeffizienten von Lepidincyanin, der nach der ersten Ordnung ausbleicht. Infolgedessen wurde dieser Koeffizient von uns bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden in fünf Kameras des Thermostats fünf gefärbte Häutchen derselben Konzentration eingestellt. Alle Klappen wurden geöffnet, und jedes Häutchen, das sich bei der entsprechenden Temperatur befand, mittels einer Nernstlampe während 15 Minuten beleuchtet. Die Lampe, die sich in 30 cm Abstand von der Stange befand, konnte parallel zu ihr verschoben werden. Der gefundene Koeffizient war zu 1·03 ermittelt.

lodiumhäutchens bezogen; K_h bedeutet die Absorption der Reaktionsprodukte im Licht; K_d diejenige im Dunkeln (125°), λ die Wellenlänge.

Tabelle 4.

Cyanin.					Chinaldincyanin.			
λ	484	516	551	687	λ	479	500	601	670
K_h	0·140	0·101	0·084	0·026	K_h	0·036	0·030	0·023	0·021
K_d	0·139	0·105	0·084	0·026	K_d	0·034	0·032	0·020	0·019

Diese Beispiele zeigen, dass die Produkte der Reaktion im Dunkeln und im Licht dieselbe Absorption besitzen.

Die Katalysatoren.

Lasareff hat nachgewiesen, dass es eine geradlinige Abhängigkeit gibt zwischen der Geschwindigkeit des Ausbleichens im Licht und der Konzentration des umgebenden Sauerstoffs, obgleich auch bei Abwesenheit des Sauerstoffs die Reaktion mit einer messbaren Geschwindigkeit verläuft[1]).

Die qualitativen Versuche mit Einwirkung des Sauerstoffs auf das thermische Ausbleichen sind auf solche Weise ausgeführt worden. Die Platten mit gefärbten Häutchen wurden in Glasröhrchen zugeschmolzen, die mit Luft oder Kohlensäure gefüllt oder mittels Gaedescher Ölpumpe ausgepumpt wurden. Diese Röhrchen wurden in siedendes Wasser auf eine Stunde eingetaucht. In der Tabelle 5 sind die Ergebnisse von einigen dieser Versuche zusammengestellt.

Tabelle 5.

	$\frac{\Delta C}{C}$		
	Luft	Kohlensäure	Vakuum
Cyanin	0·174	0·128	—
Lepidincyanin	0·242	0·178	0·150
Chynaldincyanin	0·270	0·240	—
Pinaverdol	0·098	—	0·059

Diese Versuche deuten auf eine Verminderung des Ausbleichens mit Herabsetzung der Konzentration des Sauerstoffs, obgleich durchschnittlich diese Verminderung nicht gross ist.

Die Experimente mit den zugeschmolzenen Gefässen ergaben, dass während des thermischen Ausbleichens sich gasförmige Produkte entwickeln. Diese Produkte beschleunigen sehr bedeutend die Reaktion, wie die folgenden Versuche beweisen. Vier gefärbte Häutchen derselben

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 657 (1912).

Konzentration wurden auf solche Weise behandelt: das erste wurde freigelassen, das zweite mit einer Glasplatte bedeckt und an den Rändern mit Papierstreifen zugeleimt; das dritte wurde mit einer Glasplatte bedeckt, die mit reinem Kollodiumhäutchen bezogen wurde, endlich das vierte wurde mit gefärbten Kollodiumhäutchen bedeckt. Wenn die gasförmigen Produkte die Reaktion beschleunigen, so müssen alle drei bedeckte Häutchen stärker ausbleichen, als das unbedeckte, da die Konzentration der Produkte bei den bedeckten Häutchen grösser ist. Wenn die Beschleunigung wirklich durch die Produkte hervorgerufen ist, sondern nicht durch irgendeinen Einfluss des Glases oder Kollodiums (z. B. durch die Adsorption des Sauerstoffs), so muss das Ausbleichen des vierten Häutchens besonders gross werden, da diesenfalls die doppelte Konzentration der gasförmigen Produkte in der Reaktion stattfindet. Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse solcher Versuche.

Tabelle 6.

	$\frac{\Delta C}{C}$			
	1	2	3	4
Lepidiocyanin	0·242	0·313	0·425	0·580
Cyanin	0·375	0·631	0·650	0·780
Pinaverdol	0·152	0·181	0·166	0·188
Chynaldincyanin	0·342	0·385	0·438	0·475

Man sieht, dass gerade die letzte Vermutung richtig ist, d. h. die gasförmigen Produkte beschleunigen sehr stark das Ausbleichen.

Wir beabsichtigten anfangs, auch das Ausbleichen von reinen Farbstoffen unter Einwirkung der Wärme zu untersuchen. Es erwies sich aber, dass die reinen Farbstoffe ausserordentlich langsam in dem von uns benutzten Temperaturintervall (60—120°) ausbleichen, so dass z. B. für Cyanin nach zehnstündiger Heizung bei 110° kaum merkliche Verminderung der Absorption beobachtet wurden. Man sieht also, dass die Einwirkung des Kollodiums sehr bedeutend ist. Bei höhern Temperaturen fängt schon die Sublimation an. Ausserdem ist die Bereitung der Schichten des reinen Farbstoffs mit manchen Unbequemlichkeiten verbunden, und es ändert sich das Reflexionsvermögen der bereiteten Schichten bemerkbar schon nach kurzer Heizung.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Mit Hilfe eines Thermostats wurde der allgemeine kinetische Charakter des thermischen Ausbleichens von vier Farbstoffen untersucht:

Cyanin, Lepidincyanin, Chynaldincyanin, Pinaverdol. Es erwies sich, dass Cyanin nach der zweiten Ordnung und Lepidincyanin nach der ersten ausbleichen; für die andern Farbstoffe konnte die Ordnung nicht bestimmt werden.

2. Die Temperaturkoeffizienten von allen diesen Farbstoffen sind im Durchschnitt drei gleich und weichen sehr stark von den Temperaturkoeffizienten des Ausbleichens im Licht ab.

3. Die festen gefärbten Produkte des thermischen Ausbleichens unterscheiden sich wenig optisch von denen des Ausbleichens im Licht; der Unterschied kann durch die Zersetzung des Kollodiums erklärt werden.

4. Es wurde eine Wirkung des Sauerstoffs und der gasförmigen Produkte der Reaktion gefunden.

Diese Arbeit wurde im Lebedewschen physikalischen Laboratorium zu Moskau auf Anregung und unter stetiger Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Lasareff ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. P. Lasareff, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Die Mittel sind dem Lebedewschen Physikalischen Laboratorium von drei Stiftungen beschafft, vom Institut de Solvay, von der Ledenzowschen Gesellschaft und von der Städtischen Universität zu Moskau (Schaniawsky-Stiftung). Ich möchte nicht verfehlen, allen diesen hochgeachteten Stiftungen meinen besten Dank auszusprechen.

Moskau, Lebedewsches Physikalisches Laboratorium.

Das Potential der Ferricyanid–Ferrocyanidelektrode.

Von

Erich Müller.

(Eingegangen am 28. 3. 14.)

Die ersten Messungen über das Potential der Ferricyanid—Ferrocyanidelektrode wurden von Schaum[1]) angestellt. Er fand, dass dasselbe gut durch die Formel:

$$\varepsilon = {}_0\varepsilon + 0{\cdot}0002\, T \log \frac{i}{o}$$

gegeben ist, wenn $\frac{i}{o}$ das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen des Ferricyanids und Ferrocyanids bedeutet. Aus seinen Resultaten ergibt sich als Mittel:

$${}_0\varepsilon_h = +\, 0{\cdot}412 \text{ Volt.}$$

Beträchtliche Abweichungen vom Mittelwert zeigten sich nur, wenn die Normalität eines der Salze weniger als 0·0005 betrug.

Spätere Messungen von Fredenhagen[2]) und Schoch[3]) bestätigten diese Angaben, stellten aber einen erheblichen Einfluss von Säuren und Alkalien auf das Potential fest. So ist nach Fredenhagen bei 0·1-mol. Lösungen des Ferri- und Ferrocyankaliums:

in Wasser ${}_0\varepsilon = 0{\cdot}189$ Volt,
„ norm. KOH $= 0{\cdot}232$ „
„ $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 $= 0{\cdot}298$ „

Eine Erklärung dafür ist bis jetzt noch nicht gefunden worden. Bei dem Einfluss der Säuren könnte man daran denken, dass das Ferri—Ferrocyanidpotential durch die aus den Komplexen abgespaltenen Ferri- und Ferroionen bestimmt wird, und dass deren Konzentrationsverhältnis durch Wasserstoffionen gemäss:

$$Fe(CN)_6''' + 6H^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 6HCN'$$

und:

$$Fe(CN)_6'''' + 6H^{\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 6HCN'$$

eine beträchtliche Verschiebung erfährt. Da indessen in den Lösungen:

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 406 (1903); Marburger Sitzungsber. 1898, S. 59.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 398 (1902).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1422 (1904).

$$\frac{[Fe(CN)_6'''] \, [H^\cdot]^6}{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}] \, . \, [HCN']^6} = c_i \quad \text{und:} \quad \frac{[Fe(CN)_6''''] \, . \, [H^\cdot]^6}{[Fe^{\cdot\cdot}] \, . \, [HCN']^6} = c_0,$$

also:
$$\frac{[Fe(CN)_6''']}{[Fe(CN)_6'''']} = \frac{c_i}{c_0} \, \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]}$$

sein muss, so kann sich das Verhältnis von Ferri-: Ferroion nur proportional dem von Ferricyan-: Ferrocyanion ändern.

Was den von Fredenhagen festgestellten Einfluss von Kalilauge anbelangt, so brachte mich eine Arbeit von Lewis und Sargent[1]), in der erhebliche Änderungen des Potentials durch Chlorkalium mitgeteilt werden, auf den Gedanken, zu untersuchen, ob die Wirkung der Kalilauge nicht ebenfalls nur eine solche der Kaliumionen sei.

Übersicht 1 bis 3 geben die erhaltenen Resultate wieder. 2 und 3

Übersicht 1.

Vers. Nr.	Temp.	Konzentr. KOH	Konzentr. $K^\cdot$	ccm o	ccm i	ε	$\varepsilon_0 = \varepsilon - 0{\cdot}058 \log \frac{i}{o}$	$\varepsilon_0' = [\varepsilon_0] - 0{\cdot}058 \log [K^\cdot]$
1a	18°	1·0	0·771	0·25	0·25	$0{\cdot}207_8$	[$0{\cdot}207_8$]	$0{\cdot}214_4$
b	18	1·0	0·771	0·25	0·50	$0{\cdot}225_3$	$0{\cdot}207_8$	
c	18	1·0	0·771	0·25	0·75	$0{\cdot}234_8$	$0{\cdot}207_2$	
d	18	1·0	0·771	0·25	0·25	$0{\cdot}207_8$	[$0{\cdot}207_8$]	
e	18	1·0	0·771	0·50	0·25	$0{\cdot}190_4$	$0{\cdot}207_9$	
f	18	1·0	0·771	0·75	0·25	$0{\cdot}180_1$	$0{\cdot}207_8$	
2a	18	0·5	0·413	0·25	0·25	$0{\cdot}194_3$	[$0{\cdot}194_3$]	$0{\cdot}216_6$
b	18	0·5	0·413	0·25	0·50	$0{\cdot}211_6$	$0{\cdot}194_1$	
c	18	0·5	0·413	0·25	0·75	$0{\cdot}219_9$	$0{\cdot}192_2$	
3a	18	0·25	0·215	0·25	0·25	$0{\cdot}177_8$	[$0{\cdot}177_8$]	$0{\cdot}216_6$
b	18	0·25	0·215	0·25	0·50	$0{\cdot}194_3$	$0{\cdot}176_9$	
c	18	0·25	0·215	0·25	0·75	$0{\cdot}205_1$	$0{\cdot}177_4$	

Übersicht 2.

Vers. Nr.	Temp.	Konzentr. KOH	Konzentr. $K^\cdot$	ccm o	ccm i	ε	$\varepsilon_0 = \varepsilon - 0{\cdot}054 \log \frac{i}{o}$	$\varepsilon_0' = [\varepsilon_0] - 0{\cdot}546 \log [K^\cdot]$
4a	0°	1·0	0·771	0·25	0·25	$0{\cdot}233_1$	[$0{\cdot}233_1$]	$0{\cdot}239_3$
b	0	1·0	0 771	0·25	0·50	$0{\cdot}250_6$	$0{\cdot}234_1$	
c	0	1·0	0·771	0·25	0·75	$0{\cdot}260_7$	$0{\cdot}234_7$	
5a	0	0·5	0·413	0.25	0·25	$0{\cdot}220_3$	[$0{\cdot}220_3$]	$0{\cdot}241_2$
b	0	0·5	0·413	0·25	0·50	$0{\cdot}239_1$	$0{\cdot}222_6$	
c	0	0 5	0·413	0·25	0·75	$0{\cdot}245_3$	$0{\cdot}219_2$	
6a	0	0·25	0·215	0·25	0·25	$0{\cdot}204_7$	[$0{\cdot}204_7$]	$0{\cdot}241_2$
b	0	0·25	0·215	0·25	0·50	$0{\cdot}222_7$	$0{\cdot}206_3$	
c	0	0·25	0·215	0·25	0·75	$0{\cdot}232_4$	$0{\cdot}206_3$	

[1]) The Journ. of the Amer. Chem Soc. 37, 355 (1909).

Übersicht 3.

Vers. Nr.	Temp.	Konzentr. KCl	Konzentr. $K^{\cdot}$	ccm o	ccm i	ε	$\varepsilon_0 = \varepsilon - 0{\cdot}0546 \log \frac{i}{o}$	$\varepsilon'_0 = [\varepsilon_0] - 0{\cdot}546 \log [K^{\cdot}]$
7a	0°	1·0	0·755	0·25	0·25	$0{\cdot}232_7$	$[0{\cdot}232_7]$	$0{\cdot}239_4$
b	0	1·0	0·755	0·25	0·50	$0{\cdot}249_5$	$0{\cdot}233_6$	
c	0	1·0	0·755	0·25	0·75	$0{\cdot}261_3$	$0{\cdot}235_5$	
8a	0	0·5	0·394	0 25	0·25	$0{\cdot}217_5$	$[0{\cdot}217_5]$	$0{\cdot}239_6$
b	0	0·5	0·394	0·25	0·50	$0{\cdot}233_7$	$0{\cdot}217_3$	
c	0	0·5	0·394	0·25	0·75	$0{\cdot}243_8$	$0{\cdot}217_7$	
9a	0	0·25	0·205	0·25	0·25	$0{\cdot}204_0$	$[0{\cdot}204_4]$	$0{\cdot}241_6$
b	0	0·25	0·205	0·25	0·50	$0{\cdot}220_9$	$0{\cdot}204_5$	
c	0	0·25	0·205	0·25	0·75	$0{\cdot}230_3$	$0{\cdot}204_2$	

gestatten, da sie sich auf gleiche Temperatur beziehen, einen unmittelbaren Vergleich des Einflusses äquivalenter Konzentrationen von KOH und KCl auf das *Feic-Feoc*-Potential[1]). Dem Vorgehen von Lewis und Sargent folgend, wurden zu 100 ccm Kalilauge, bzw. Chlorkaliumlösung der angegebenen Normalkonzentration die unter i und o verzeichneten ccm einer K_3Feic- und K_4Feoc-Lösung gegeben, die 0·5 g-Formelgewichte im Liter enthielten, und die Spannungsdifferenzen einer Gold- und einer platinierten Platinelektrode gegen die Normal-Kalomelelektrode (Hg, $HgCl$ norm. KCl) gemessen und übereinstimmend befunden. Letztere bildete stets den negativen Pol[2]).

Die Erfahrung von Lewis und Sargent, dass an Gold die Potentiale sich schneller einstellen, kann ich bestätigen. Die Temperatur von 0° wurde gewählt, um diese Messungen mit den weiter unten folgenden bei Zusatz von Salzsäure vergleichen zu können, wo Beobachtung niedriger Temperatur angezeigt schien. Während der Messungen wurde gerührt.

In den Lösungen des K_3Feic und K_4Feoc gilt für die Dissociationen:

$$K_3Feic \rightleftarrows 3K^{\cdot} + Feic''' \quad \text{und:} \quad K_4Feoc \rightleftarrows 4K^{\cdot} + Feoc''''$$

$$\frac{[K^{\cdot}]^3 . [Feic''']}{[K_3Feic]} = k_i \quad \text{und:} \quad \frac{[K^{\cdot}]^4 . [Feoc'''']}{[K_4Feoc]} = k_o,$$

für ein Gemisch beider:

---

[1]) Der Einfachheit halber soll für den Komplex $Fe^{II}(CN)_6 = Feoc$, für $Fe^{III}(CN)_6 = Feic$ geschrieben werden.

[2]) Ein Zwischenelektrolyt war nicht vorhanden. Die Potentiale sind also sämtlich positiv. Vgl. Abegg (†), Auerbach u. Luther, „Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten". Abh. d. deutsch. Bunsenges.

$$\frac{[Feic''']}{[Feoc'''']} = C\frac{[K_3Feic]}{[K_4Feoc]}\cdot[K^\cdot] \quad \text{wo:} \quad C = \frac{k_i}{k_0}.$$

Es bedeutet $[K_3Feic]$ und $[K_4Feoc]$ die Konzentration der undissociierten Mole, $[Feoc'''']$, $[Feic''']$ und $[K^\cdot]$ die der Ionen.

Bei diesen Dissociationsgleichgewichten ist zu beachten, dass nicht etwa immer $[K^\cdot] = 3[Feic''']$ oder $= 4[Feoc'''']$ ist. Denn diese Salze werden, wie die aller mehrbasischen Säuren, einer stufenweisen Dissociation unterliegen:

$$K_4Feoc \rightleftarrows K^\cdot + K_3Feoc' \qquad K_3Feic \rightleftarrows K^\cdot + K_2Feic'$$
$$K_3Feoc' \rightleftarrows K^\cdot + K_2Feoc'' \qquad K_2Feic' \rightleftarrows K^\cdot + KFeic''$$
$$K_2Feoc'' \rightleftarrows K^\cdot + KFeoc''' \qquad KFeic'' \rightleftarrows K^\cdot + Feic'''$$
$$KFeoc''' \rightleftarrows K^\cdot + Feoc''''.$$

Da erfahrungsgemäss die ersten Dissociationen viel weitgehender erfolgen, als die nachfolgenden, so wird die letzte, besonders beim Ferrocyanid, sehr klein sein, und es tritt — bei nicht unendlicher Verdünnung — Kaliumion stets in grösserem Überschuss gegenüber den einfachen $Feic'''$ und $Feoc''''$ auf. Die Konzentration des undissociierten K_3Feic und K_4Feoc hängt von dem Grade der Gesamtdissociation ab.

Ist der Gesamtdissociationsgrad des K_3Feic, bzw. K_4Feoc γ_i, bzw. γ_o und die Gesamtkonzentration i, bzw. o, so gilt für eine gegebene Mischung beider:

$$[K_3Feic] = i(1-\gamma_i); \quad [K_4Feoc] = o(1-\gamma_o),$$
$$\frac{[K_3Feic]}{[K_4Feoc]} = \frac{i}{o}k; \quad k = \frac{(1-\gamma_i)}{(1-\gamma_o)},$$

d. h. das Verhältnis der Konzentration der undissociierten Mole ist proportional der Gesamtkonzentration.

Sofern bei den obigen Messungen bei variabler $K^\cdot$-Konzentration der Gesamtdissociationsgrad und damit der Proportionalitätsfaktor sich nicht ändert, oder sofern γ_i und γ_o und damit k sehr klein ist, kann man schreiben:

$$\frac{[Feic''']}{[Feoc'''']} = C'\frac{i}{o}[K^\cdot],$$

wobei für $[K^\cdot]$ die Konzentration der von dem KCl abgespaltenen $K^\cdot$-Ionen gesetzt werden kann, da KCl in grossem Überschuss gegen K_3Feic und K_4Feoc vorhanden ist.

Ersetzt man nun in der Potentialgleichung:

$$\varepsilon = {}_0\varepsilon_0 + 0{\cdot}0002\,T\log\frac{[Feic''']}{[Feoc'''']}$$

$[Feic''''] : [Feoc'''']$ durch $C' \frac{i}{o} [K^{\cdot}]$, so wird:

$$\varepsilon = {}_0\varepsilon_0 + 0{\cdot}0002\, T \log C' + 0{\cdot}0546 \log \frac{i}{o} [K^{\cdot}]$$

und: $\varepsilon = \varepsilon_0' + 0{\cdot}0002\, T \log \frac{i}{o} [K^{\cdot}]$, wo $\varepsilon_0' = {}_0\varepsilon_0 + 0{\cdot}0002\, T \log C'$.

In den Reihen mit konstantem *KCl*- oder *KOH*-Gehalt und variablem $\frac{i}{o}$ sollte dann konstant sein:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon - 0{\cdot}0002\, T \log \frac{i}{o},$$

bei $\frac{i}{o} = 1$ und variablem $[K^{\cdot}]$:

$$\varepsilon_0' = \varepsilon_0 - 0{\cdot}0002\, T \log [K^{\cdot}],$$

was auch zutrifft.

Die Konzentration der $K^{\cdot}$-Ionen, wie auch später die der $H^{\cdot}$-Ionen, wurde aus Λ und Λ_∞ für 18° berechnet, was für die bei 0° ausgeführten Messungen allerdings nicht genau ist.

Da ε_0' bei der Kalilauge und bei den Chlorkaliumlösungen nahezu identisch ist (Flüssigkeitsketten sind ausser acht gelassen), so kann wohl als sicher gelten, dass der Einfluss der Lauge auf das *Feic*|*Feoc*-Potential nur den Kaliumionen zuzuschreiben ist[1]).

Übersicht 4.

(Lewis und Sargent).

Lösungen von K_4Feoc = 0·408-molar von K_3Feic = 0·542-molar.

Temp.	Konzentr. *KCl*	Konzentr. $K^{\cdot}$	ccm *o*	ccm *i*	ε	$\varepsilon_0' = \varepsilon_0 - 0{\cdot}0596 \log [K^{\cdot}]$
25°	0·8	0·762	0·25	0·25	0·1855	0·1925
25	0·4	0·319	0·25	0·25	0·1690	0·1990
25	0·2	0·166	0·25	0·25	0·1538	0·1998
25	0·1	0·086	0·25	0·25	0·1409	0·2039
25	0·05	0·0045	0·25	0·25	0·1293	0·2103

Übersicht 5.

(Fredenhagen).

Temp.	Konzentr. *KOH*	Konzentr. $K^{\cdot}$	Konzentr. *Feoc*	Konzentr. *Feic*	ε_0	$\varepsilon_0' = \varepsilon_0 - 0{\cdot}058 \log [K^{\cdot}]$
18°	1·0	0·771	0·1	0·1	0·232	0·239
18	0·25	0·215	0·1	0·1	0·199	0·238

[1]) In den „Messungen elektromot. Kräfte usw." von Abegg (†), Auerbach u. Luther sind auf S. 100 unter Lewis u. Sargent, Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 355—363; 363—366, Ketten vom Typus $(Au)/K_3Feic$, K_4Feoc, $\left\{\begin{matrix} KOH \\ NaOH \end{matrix}\right\}$, K_4Feoc,

In Übersicht 4 und 5 sind einige Messungen von **Lewis** und und **Sargent** und von **Fredenhagen** zusammengestellt; auch hier ist ε_0' nahezu konstant.

Übersicht 6.

Vers. Nr.	Temp.	Konzentr. HCl	Konzentr. $H^{\cdot}$	ccm o	ccm i	ε	$\varepsilon_0 = \varepsilon - 0{\cdot}0546 \log \frac{i}{o}$	$\varepsilon_0' = [\varepsilon_0] - 0{\cdot}0546 \log [H^{\cdot}]$	$\varepsilon_0'' = [\varepsilon_0] - 0{\cdot}0546 \log [H^{\cdot}]^2$
10a	0°	1·0	0·76	0·25	0·25	$0{\cdot}443_1$	$[0{\cdot}443_1]$	$0{\cdot}449_6$	$0{\cdot}456_1$
b	0	1·0	0·76	0·25	0·50	$0{\cdot}459_3$	$0{\cdot}442_9$		
c	0	1·0	0·76	0·25	0·75	$0{\cdot}468_8$	$0{\cdot}442_7$		
11a	0	0·5	0·414	0·25	0·25	$0{\cdot}409_3$	$[0{\cdot}409_3]$	$0{\cdot}430_2$	$0{\cdot}451_3$
b	0	0·5	0·414	0·25	0·50	$0{\cdot}422_2$	$0{\cdot}405_8$		
c	0	0·5	0·414	0·25	0·75	$0{\cdot}430_9$	$0{\cdot}404_9$		
12a	0	0·25	0·214	0·25	0·25	$0{\cdot}378_3$	$[0{\cdot}378_3]$	$0{\cdot}415_3$	$0{\cdot}452_3$
b	0	0·25	0·214	0·25	0·50	$0{\cdot}392_0$	$0{\cdot}375_6$		
c	0	0·25	0·214	0·25	0·75	$0{\cdot}399_9$	$0{\cdot}373_8$		

Übersicht 6 enthält entsprechende Messungen über den Einfluss der Salzsäure auf das *Feic*|*Feoc*-Potential. Auch hier wurden zu 100 ccm *HCl* der angegebenen Normalkonzentration die unter i und o verzeichneten ccm der 0·5-mol. Lösungen des K_3Feic, bzw. K_4Feoc gegeben. Versuche, welche bei 20° ausgeführt wurden, zeigten, dass die Lösungen schon während der Dauer der Messungen sich deutlich blau färbten: bei 0° konnte das nicht beobachtet werden.

Die Säure ist hier gegenüber dem Kaliumferri- und -ferrocyanid in so grossem Überschuss vorhanden, dass die Verhältnisse wohl nicht anders liegen, als wenn statt der Kaliumsalze die freien Säuren genommen worden wären, was wegen der Zersetzlichkeit nicht anging.

Im Hinblick auf die oben angestellten Überlegungen war zu erwarten, dass in den Reihen mit konstantem *HCl*-Gehalt und variablem $\frac{i}{o}$:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon - 0{\cdot}0546 \log \frac{i}{o}$$

und bei $\frac{i}{o} = 1$ und variabler $H^{\cdot}$-Konzentration:

$$\varepsilon_0' = \varepsilon_0 - 0{\cdot}0546 \log [H^{\cdot}]$$

$K_3Feic/(Au)$ aufgeführt. Es ist also möglich, dass hier schon der Einfluss der *KOH* festgestellt wurde. Ich besass nur einen Sonderabdruck der ersten Abhandlung, während ich die zweite nur im Chem. Zentralblatt einsehen konnte.

konstant sei. Ersteres trifft nahe zu, letzteres nicht. Dagegen ist leidlich konstant:

$$\varepsilon_0'' = \varepsilon_0 - 0{\cdot}0546 \log [H^{\cdot}]^2.$$

Diesem Tatbestand würde es entsprechen, wenn an der Elektrode der Vorgang:

$$H_2Feic' + 2H^{\cdot} - F \rightleftarrows H_4Feoc$$

potentialbestimmend wäre. Es könnte das dann zutreffen, wenn in den verdünnten Lösungen die Dissociation:

$$H_3Feic \rightleftarrows H^{\cdot} + H_2Feic'$$

eine vollständige wäre, die von:

$$H_4Feoc \rightleftarrows H^{\cdot} + H_3Feoc'$$

aber nicht, und wenn H_2Feic' zu H_4Feoc in demselben Dissociationsverhältnis stände, wie bei den Kaliumsalzen K_3Feic zu K_4Feoc.

Mag nun auch die Tatsache, dass in der Potentialformel gerade das Quadrat der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration als bestimmender Faktor auftritt, mehr oder weniger zufällig sein, d. h. gerade für die verwendeten $H^{\cdot}$-Konzentrationen zutreffen, so geht doch hervor, dass $H^{\cdot}$ die letzten Dissociationen ganz anders beeinflusst als $K^{\cdot}$.

Übersicht 7 enthält zwei Messungen von Fredenhagen bei Gegenwart von Schwefelsäure; auch bei diesen ist ε_0'' konstant.

Übersicht 7.

(Fredenhagen)

Temp.	Konzentration H_2SO_4	Konzentration $H^{\cdot}$	Konzentration $Feoc$	Konzentration $Feic$	ε_0	$\varepsilon_0'' = \varepsilon_0 - 0{\cdot}058 \log [H^{\cdot}]^2$
18°	0·1	0·06	0·1	0·1	0·296	0·438
18	0·01	0·0077	0·1	0·1	0·199	0·439

Schaum gibt für seine mit den reinen Salzen angestellten Messungen an, dass, wenn er in dem Ausdruck:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon - 0{\cdot}0002\, T \log \frac{i}{o}$$

statt der Gesamtkonzentration die aus der Leitfähigkeit ermittelten Ionenkonzentrationen benutzt, ε_0 einen deutlichen Gang aufweist. Er führt dies auf unzutreffende Voraussetzungen bei der Berechnung des Dissociationsgrads zurück. In der Tat kann man aus der Leitfähigkeit bestenfalls die Gesamtkonzentration der Ionen ermitteln, nicht aber die der $Feic'''$ und $Feoc''''$. Das von ihm gefundene ε_0 stellt daher keinesfalls das elektrolytische Potential des Vorgangs:

$$Feic''' - F \rightleftarrows Feoc'''',$$

d. h. dasjenige vor, das obwaltet, wenn die Konzentration der beiden Ionen gleich ist.

Übersicht 8.

Vers. Nr.	Temp.	Molarität der K_4Feoc u. K_3Feic-Lösungen	Gemischt wurden ccm der Lösungen von K_4Feoc o	K_3Feic i	ε	$\varepsilon_0 = \varepsilon - 0.0546 \log \frac{i}{o}$
13 a	0°	0·5	25	25	$0{\cdot}232_8$	$[0{\cdot}232_8]$
b	0	0·5	25	50	$0{\cdot}247_6$	$0{\cdot}231_2$
c	0	0·5	25	75	$0{\cdot}258_4$	$0{\cdot}232_3$
d	0	0·5	50	25	$0{\cdot}217_3$	$0{\cdot}233_7$
e	0	0·5	75	25	$0{\cdot}207_9$	$0{\cdot}234_0$
14 a	0	0·05	25	25	$0{\cdot}190_0$	$[0{\cdot}190_0]$
b	0	0·05	25	50	$0{\cdot}206_1$	$0{\cdot}189_7$
c	0	0·05	25	75	$0{\cdot}216_4$	$0{\cdot}190_3$
15 a	0	0·005	25	25	$0{\cdot}159_2$	$[0{\cdot}159_2]$
b	0	0·005	25	50	$0{\cdot}176_3$	$0{\cdot}159_9$
c	0	0·005	25	75	$0{\cdot}185_7$	$0{\cdot}159_6$
16 a	0	0·0005	25	25	$0{\cdot}144_0$	$[0{\cdot}144_0]$
b	0	0·0005	25	50	$0{\cdot}160_1$	$0{\cdot}143_7$
c	0	0·0005	25	75	$0{\cdot}170_9$	$0{\cdot}143_8$

Dieses zeigt deutlich die Übersicht 8. Es wurden hier die verzeichneten ccm gleich konzentrierter Lösungen der angegebenen Molarität gemischt. Bleibt die Gesamtmolarität (d. h. die Summe der Molarität der beiden Salze) konstant, so fügt sich das Potential gut der Formel:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{\cdot}0546 \log \frac{i}{o}.$$

Ist sie indessen verschieden, so ist es auch ε_0. Trotz gleichen Verhältnisses $\frac{i}{o}$ verschiebt sich also das Potential mit sinkender Gesamtkonzentration im Sinne eines kleiner werdenden Verhältnisses $\frac{Feic'''}{Feoc''''}$, was darauf zurückzuführen ist, dass mit fortschreitender Verdünnung die quaternäre Dissociation des K_4Feoc die tertiäre des K_3Feic mehr und mehr einholt.

Da ausgehend vom gleichen i und o mit immer weiter steigender Verdünnung einmal bei eingetretener vollständiger Dissociation $[Feic'''] = [Feoc'''']$ werden muss, so war zu erwarten, dass beim Verdünnen sich das Potential asymptotisch einen konstanten Wert nähern würde, der dem elektrolytischen Potential des Vorgangs:

$$Feic''' - F \rightleftarrows Feoc''''$$

entspricht.

In der Tat ist auch die Abnahme von ε_0 beim Verdünnen um eine

Zehnerpotenz nicht konstant, sondern sie wird immer kleiner, wie die Übersicht 9 zeigt. Die Messungen weiter fortzusetzen, verbietet der Um-

Übersicht 9.

Gesamtkonzentation	ε_0	$\varDelta$
0·5-mol.	$0{\cdot}232_8$	
		$0{\cdot}042_8$
0·05-mol.	$0{\cdot}190_0$	
		$0{\cdot}030_8$
0·005-mol.	$0{\cdot}159_2$	
		$0{\cdot}015_2$
0·0005-mol.	$0{\cdot}144_0$	

stand, dass bei noch kleinern Konzentrationen die Elektroden nicht mehr exakt auf den Vorgang ansprechen. So konnten schon in den 0·0005 molaren Lösungen an Gold keine konstanten Werte mehr erhalten werden. Obgleich an diesem Elektrodenmaterial bei höheren Konzentrationen das Potential sich schneller einstellt als am Platin, zeigte in dieser verdünnten Lösung nur das letztere reproduzierbare Werte, die auch die richtige Konzentrationsabhängigkeit aufweisen. In 0·000 05 molaren Lösungen zeigten Gold und Platin Unterschiede von 0·08 Volt bei gleicher Gesamtkonzentration der Salze und zwar das Gold einen abnorm niedrigen (ca. 0·087 Volt) das Platin einen abnorm hohen (ca. 0·176 Volt) Wert, was darauf hindeutet, dass ersteres mehr auf $Feoc''''$, letzteres mehr auf $Feic'''$ anspricht. Die zu messenden Werte waren aber nicht reproduzierbar und zeigten auch nicht die bisher beobachtete Abhängigkeit von $\frac{i}{o}$.

Es scheint aber nicht unerlaubt, aus den gemessenen Werten das bei fortschreitender Verdünnung sich einstellende konstante Potential zu etwa 0·14 Volt zu schätzen. Dieses wäre dann in unserer Potentialgleichung:

$$\varepsilon = {}_0\varepsilon_0 + 0{\cdot}0546 \log \frac{[Feic''']}{[Feoc'''']}$$

${}_0\varepsilon_0$ bei 0°. Nehmen wir aus Versuchs-Nr. 7a ε_0' zu rund 0·24 Volt an, und nehmen wir weiter an, dass hier bei dem grossen Überschuss von $[K^{\cdot}]$ $[K_3Feic]:[K_4Feoc]$ nicht nur proportional, sondern nahe gleich $i:o$ ist, so folgt aus:

$$\varepsilon_0' = {}_0\varepsilon_0 + 0{\cdot}0546 \log C'$$

$$(\varepsilon_0' = 0{\cdot}24,\ {}_0\varepsilon_0 = 0{\cdot}14) \quad C = \text{rund } 68 = \frac{k_i}{k_o}$$

als das Verhältnis der Konstanten der Dissociationen·

$$K_3Feic \rightleftarrows 3K^{\cdot} + Feic'''$$

und: $$K_4Feoc \rightleftarrows 4K^{\cdot} + Feoc''''.$$

Da das *Feic*|*Feoc*-Potential von der Gesamtkonzentration und von der Gegenwart anderer Elektrolyte in so ausgesprochener Weise abhängt, so lässt sich für dasselbe eine für alle Fälle gültige Formel nicht geben

Übersicht 10.

Versuchs-Nr.	Temperatur	Molarität der K_4Feoc- u. K_3Feic-Lösungen	ε_{0_1} in Wasser	ε_{0_2} in n-KCl
17	0°	0·5	0.232_8	$0{\cdot}236_8$
18	0	0·05	$0{\cdot}190_0$	$0{\cdot}232_8$
19	0	0·005	$0{\cdot}159_2$	$0{\cdot}232_0$
20	0	0·0005	$0{\cdot}144_0$	$0{\cdot}232_1$

Ich habe nun in der Übersicht 10 eine Reihe von Resultaten zusammengestellt, welche in folgender Weise erhalten wurden. Lösungen von K_4Feoc und K_3Feic von den angegebenen Molarkonzentrationen wurden zu gleichen Volumteilen gemischt und einmal das Potential ohne jeden Zusatz gemessen (ε_{0_1}), ein zweites Mal nach Lösen von so viel *KCl*, dass die Lösung daran normal war (ε_{0_2}). Es zeigt sich, dass von einer Gesamtkonzentration 0·05-molar abwärts die ε_0-Werte bei Gegenwart von norm.-*KCl* sehr gut konstant sind. Aber auch für die beträchtliche Konzentration[1] von 0·5-molar weicht ε_{0_2} nicht erheblich ab, so dass man mit einer für die gebräuchlichen Konzentrationen genügenden Genauigkeit für das Potential der *Feic*|*Feoc*-Elektrode bei 0° setzen kann:

$$\varepsilon\, K_3Feic \rightleftarrows K_4Feoc,\ nKCl = 0{\cdot}232 + 0{\cdot}0546\, T \log \frac{i}{o}$$

i und o = Gesamkonzentration, ε gegen die Normalcalomelelektrode.

Bemerkenswert erscheint noch die Tatsache, dass in den 0·0005-molaren Lösungen bei Gegenwart von *KCl* auch an Goldelektroden sich das Potential prompt einstellt (während das wie oben bemerkt in den reinen Lösungen nicht zutrifft), obgleich die Konzentration der $Feic'''$ und $Feoc''''$ durch *KCl* stark vermindert wird.

Zusammenfassung.

Der bisher als elektrolytisches Potential der Ferricyanid—Ferrocyanidelektrode geltende Wert ist unbestimmt, da das Potential nicht nur von dem Verhältnis der Konzentrationen des Ferri- und Ferrocyankaliums abhängt, sondern auch von den Einzelkonzentrationen. In norm.-*KCl*-Lösung ist das Potential bei 0° gegeben durch den Ausdruck:

---

[1]) Nach längerer Zeit schied sich aus der Lösung Salz aus.

$$\varepsilon = 0{\cdot}232 + 0{\cdot}0546\, T \log \frac{i}{o} \text{ Volt (gegen N. E.)}$$

i und o = Gesamtkonzentration des K_3Feic, bzw. K_4Feoc.

Das elektrolytische Potential des Vorgangs:

$$Feic''' - F \rightleftarrows Feoc''''$$

ist bei 0° schätzungsweise 0·14 Volt (gegen N. E.), das Verhältnis der Konstanten der Dissociationen:

$$K_3Feic \rightleftarrows 3\,K^{\cdot} + Feic'''$$

und:

$$K_4Feoc \rightleftarrows 4\,K^{\cdot} + Feoc''''$$

schätzungsweise 68.

Der Einfluss der Kalilauge und der Säuren auf das *Feic*|*Feoc*-Potential ist auf eine Verschiebung der Dissociationsverhältnisse zurückzuführen.

Bei kleinen Konzentrationen des K_3Feic und K_4Feoc wird die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration der KOH und des KCl bei 0° gegeben durch:

$$\varepsilon = 0{\cdot}24 + 0{\cdot}0546\, T \log \frac{i}{o} [K^{\cdot}] \text{ Volt (gegen N. E.)}$$

von der Konzentration der Säure durch:

$$\varepsilon = 0{\cdot}45 + 0{\cdot}0546\, T \log \frac{i}{o} [H^{\cdot}]^2 \text{ Volt (gegen N. E.).}$$

Dresden, März 1914.

Über P. W. Bridgmans Kritik.

Von

G. Tammann.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 4. 14.)

P. W. Bridgman hat neuerdings meine Untersuchungen über den Polymorphismus des Wassers bei Drucken über 4000 kg/qcm fortgesetzt und meine frühern Angaben über die Gleichgewichtskurven der Eisarten bei Drucken unter 4000 kg/qcm kontrolliert[1]). Hierbei hat sich im allgemeinen eine recht erfreuliche Übereinstimmung ergeben. Nur in einem Punkte trat eine nicht erhebliche Differenz zutage, doch ist dieselbe für die Kenntnis total instabiler Formen von Bedeutung. Dieser Differenz wegen wiederholte ich meine frühern Untersuchungen[2]), um über jene strittige Frage zur Klarheit zu kommen. Herr Bridgman[3]) hat nun vor kurzem diese Untersuchung einer eingehenden Kritik unterzogen. Leider hat er zur Grundlage seiner Kritik nicht eine Wiederholung meiner Versuche gemacht, sondern ist von der Ansicht ausgegangen, dass die Gleichgewichtskurven, welche ich unterscheiden zu müssen glaube, in Wirklichkeit zusammenfallen. Eine Wiederholung meiner Versuche durch einen gewissenhaften Beobachter wäre von grossem Werte gewesen, eine Kritik, deren Basis Missverständnisse und Irrtümer bilden, ist aber für die Förderung unserer Kenntnisse ohne Belang. Im folgenden soll auf die Frage, um die es sich handelt, nochmals eingegangen und schliesslich die Kritik Herrn Bridgmans beleuchtet werden.

Verkleinert man bei etwa -25^0 das Volumen des gewöhnlichen Eises (I), so bildet sich bei hinreichender Volumverkleinerung eine als Eis III′ bezeichnete Eisart. Der Druck stellt sich auf der Gleich-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 77, 377 (1912) und Proc. of the Americ. Acad. 47, 441 (1912).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 257 (1913).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 86, 513 (1914).

gewichtskurve I—III′ ein (Fig. 1). Verwandelt man durch Volumverkleinerung das Eis I vollständig in das Eis III′ und vergrössert dann sein Volumen, so stellt sich der Gleichgewichtsdruck auf der Kurve I′—III′ ein. Der letztere Gleichgewichtsdruck ist um 20—30 kg kleiner als der erste. Nach geringen Volumvergrösserungen und Volumverkleinerungen stellen sich diese beiden Gleichgewichtsdrucke schnell und sicher wieder ein. Nach stärkern Volumänderungen des Systems mit dem Gleichgewichtsdruck I—III′ stellt sich aber der Gleichgewichtsdruck I′—III′ ein; das System I—III′ wandelt sich also durch die Volumänderungen in das System I′—III′ um.

Verkleinert man das Volumen des Eises I bei — 80°, so entsteht bei hinreichender Volumverkleinerung das Eis II. Erwärmt man das System I—II, so steigt der Druck zuerst auf der Kurve I—II, wird dann im Tripelpunkt 6 eine Zeitlang unveränderlich und fällt schliesslich langsam auf der Linie I—III′. Kühlt man das System I′—III′, das bei etwa — 25° hergestellt wurde, ebenfalls auf — 80° ab und erwärmt es dann mit derselben Geschwindigkeit, wie das System I—II, so ändert sich der Druck auf der Kurve I′—III′ Versuch von 1900). Wieder sind zwischen — 30° bis — 22° die Drucke I—III′ um etwa 20—30 kg grösser als die von I′—III′, was auch für die Drucke in den Temperaturpunkten 3 und 4 gilt, in denen sich der Druck beim Schmelzen konstant erhält. Bei kleinern Eismengen — 10 g — erfolgt die Einstellung des Gleichgewichts auf der Linie I′—III′ erheblich langsamer als auf der Linie I—III′, worin eine Bestätigung der Existenz zweier verschiedener Gleichgewichte zu erblicken ist.

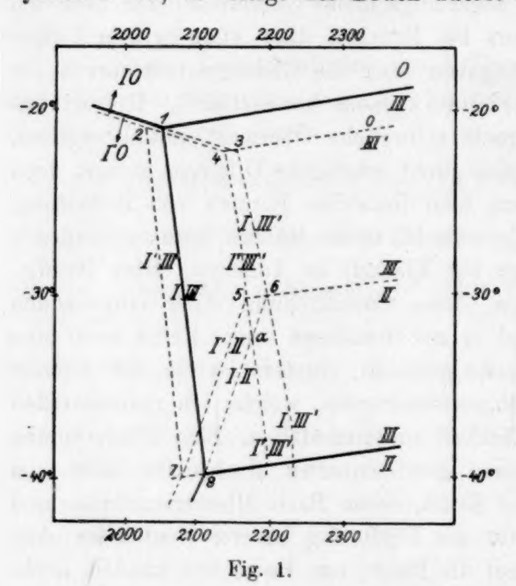


Fig. 1.

Auch die Gleichgewichte der Verlängerung der Linie I—III′ zu Temperaturen, die unterhalb des Tripelpunkts 6 liegen, können realisiert werden. Man braucht nur das System I—III′ auf — 80° abzukühlen

und dann wieder zu erwärmen, damit sich der Druck auf dieser Verlängerung von I—III′ bewegt. Auch bei diesen Temperaturen sind die Drucke der beiden Linien I—III′ und I′—III′ deutlich voneinander unterschieden. Beim Überschreiten der Tripelpunkte 5 und 6 wird in beiden Fällen der Druck nicht konstant, denn die Eisart III′ lässt sich beliebig unterkühlen, während die Eisart II sich nicht überhitzen lässt.

Wiederholt man die Bestimmung einer der Gleichgewichtskurven I—III′ oder I′—III′, so erhält man nach beiden Methoden: Bestimmung der pT-Linien oder der Gleichgewichtsdrucke bei konstanter Temperatur, Kurven, deren Drucke sich um nicht mehr als 5 kg unterscheiden. Man darf also sagen, dass es nur von der Vorbehandlung des Eises I abhängt, ob man zu den Gleichgewichten der Kurve I—III′ oder I′—III′ gelangt.

Die Erfahrung lehrt also, dass zwei dicht nebeneinander verlaufende Gleichgewichtskurven, die Linien I—III′ und I′—III′ existieren. Man kann ferner zeigen, dass von zwei solchen Kurven die eine sich auf ein Gleichgewicht bezieht, an dem mindestens eine instabile Kristallart beteiligt ist. Aus dem Umstande, dass die Linie I′—III′ die Linie I—II im Punkte a schneidet, ohne dass hier ein Tripelpunkt entsteht, ist ferner zu schliessen, dass an dem Gleichgewicht I′—III′ zwei Kristallarten teilnehmen, welche sich von den beiden Kristallarten unterscheiden, die am Gleichgewicht I—II beteiligt sind. Es kann also am Gleichgewicht I′—III′ nicht das gewöhnliche Eis I beteiligt sein, obwohl bei der Herstellung des Systems I′—III′ von dem Eise I ausgegangen wurde. Zur Deutung dieses Resultats braucht man nur anzunehmen, dass bei einer Volumvergrösserung sich aus III′ nicht Eis I, sondern eine instabile Eisart I′ bildet. Sollte sich das Eis I′ an der Grenze der Eisarten I und III′ bilden, so würde III′ von I′ umhüllt werden, und die Gegenwart von I auf die Einstellung des Gleichgewichtsdrucks I′—III′ nicht von Einfluss sein. Diese Annahme konnte bisher durch direkte Beobachtungen nicht geprüft werden; hierzu müssten die Umwandlungen von I in III′ und von III′ in I′ in einem mit Glasfenstern versehenen Gefäss ausgeführt werden. Es ist aber möglich, dieselbe au indirektem Wege zu prüfen. Vor allem müsste, wie wir schon sahen, nach Herstellung des Eises III′ aus dem Eise I der Gleichgewichtsdruck um 20—30 kg grösser sein als nach der Entstehung des Eises I′ aus Eis III′ durch Volumvergrösserung. In der Tat wurde der Gleichgewichtsdruck, nachdem eine Volumvergrösserung von III′ ausgeführt war, um 20 bis 30 kg kleiner gefunden, als wenn eine solche Volumvergrösserung nach der Entstehung von Eis III′ nicht ausgeführt war.

Als vierte Stütze für die Existenz der Eisart I′ ist noch die Erfahrung anzuführen, dass die Schmelzkurve von I′ etwas tiefer liegt als die von I. Jedenfalls ergaben Bestimmungen der pT-Linien bei langsamer und gleichmässiger Erwärmung, dass das Stück der pT-Linie, welches dem Schmelzvorgang entspricht, für das Eis I′ bei 500 kg um 0·5° und bei 2000 kg um 0·15° tiefer liegt, als wenn das Eis I schmilzt.

Es stehen also vier voneinander unabhängig festgestellte Tatsachen miteinander im Einklang, die nur durch die Annahme der Entstehung einer total instabilen Eisform I′ aus dem Eise III′ zu deuten sind. Wenn auch die gefundenen Unterschiede der Gleichgewichtskurven der Eisarten I—III′ und I′—III′ nur 20—30 kg betragen, so glaube ich doch, dass diese Unterschiede meine grösstmöglichen Fehler übersteigen, und die Übereinstimmung der vier voneinander unabhängigen Erfahrungen hat mir die Berechtigung gegeben, nach einer Deutung meiner Erfahrungen zu suchen.

Auch die Eisart, welche in der Regel bei der Abkühlung aus Wasser kristallisiert, das bis 3000 kg komprimiert wurde, und welche sich aus dem Eise II bei seiner Erwärmung beim Überschreiten der Gleichgewichtskurve II—III′ bildet, ist als total instabil zu bezeichnen. Denn nur in seltenen Fällen kristallisiert aus dem auf 3000 kg komprimierten Wasser eine Eisart III, deren Schmelzkurve um etwa 1·5° höher liegt als die der in der Regel entstehenden Eisart III′. Der Schnittpunkt der Schmelzkurve 0-III mit der Schmelzkurve 0-I liegt, wenn die Schmelzkurven 0-III und 0-III′ einander nahezu parallel verlaufen, bei 2040 kg, während der Schnittpunkt der beiden Schmelzkurven 0-I und 0-III′ bei 2140 kg liegt. Die Drucke der entsprechenden Tripelpunkte 0-I—III und 0-I—III′ unterscheiden sich um 100 kg, und dieser Unterschied wurde auch in mehrern Versuchen gefunden, je nachdem das eine Mal für ein Gemenge von I und III, das andere Mal für ein Gemenge von I und III′ pT-Linien bestimmt wurden. Auf Grund dieser Tatsachen ist das Zustandsdiagramm, Fig. 1, gezeichnet. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Linien der Gleichgewichte stabiler Eisarten untereinander voll ausgezogen, während diejenigen der Gleichgewichte, an denen instabile Kristallarten beteiligt sind, gestrichelt sind. Für die Gleichgewichtskurven I′—II und II—III konnten keine Punkte bestimmt werden, weil sich aus dem Eise II nicht das Eis I′, sondern immer das Eis I bildet, und weil aus dem Eise II immer nur das Eis III′ und nicht das Eis III entsteht.

Die Differenzen der nahe beieinander verlaufenden Gleichgewichtskurven will Herr Bridgman auf Versuchsfehler zurückführen. Als

solche nennt er vier Fehlerquellen, die mir natürlich ebenso wie ihm bekannt sind, da er im wesentlichen nach Methoden arbeitet, die von mir beschrieben sind. Selbstverständlich sind die nötigen Vorsichtsmassregeln eingehalten worden, und die betreffenden Vermutungen Herrn Bridgmans, die schliesslich darauf hinauslaufen, dass ich meine Methoden nicht anzuwenden verstehe, sind nicht zutreffend.

Betreffs der Reversibilität des Hochdruckmanometers der Firma Schaeffer und Budenberg ist zu bemerken, dass dasselbe seit 1900 erheblich verbessert worden ist. Die Differenz der Angaben dieser Manometer bei steigendem und fallendem Druck beträgt seit mehrern Jahren bis 4000 kg nicht mehr als 3 kg, und die Eichung des Manometers durch direkte Auswägung, welche die Firma seit einigen Jahren ebenfalls ausführt, dürfte nicht weniger zuverlässig sein, wie dieselbe Eichung in einem wissenschaftlichen Laboratorium.

Für die Beurteilung der Kritik des Herrn Bridgman dürfte ein Vergleich unserer Messungen der Gleichgewichtskurve I—III′ von massgebender Bedeutung sein. Zwischen — 22 und — 35° stellt sich der Gleichgewichtsdruck auf diesen Gleichgewichtskurven sehr schnell ein; von der Temperatur hängen hier die Gleichgewichtsdrucke nur wenig ab. Da darf man die sich ergebenden Differenzen der Gleichgewichtsdrucke als Fehler der Druckbestimmung ansprechen. In Fig. 2 sind die von Herrn Bridgman gefundenen Gleichgewichtsdrucke, welche er nach der Umwandlung von Eis I in das Eis III′ gefunden hat, nach seiner Tabelle 10[1]) als Punkte eingetragen. Die von mir bestimmten Gleichgewichtsdrucke für die Systeme I′—III′ und I—III′ sind durch Kreuze bezeichnet. Man sieht, dass Herrn Bridgmans Punkte in zwei Gruppen zerfallen, durch die man zwei wenig gekrümmte Kurven

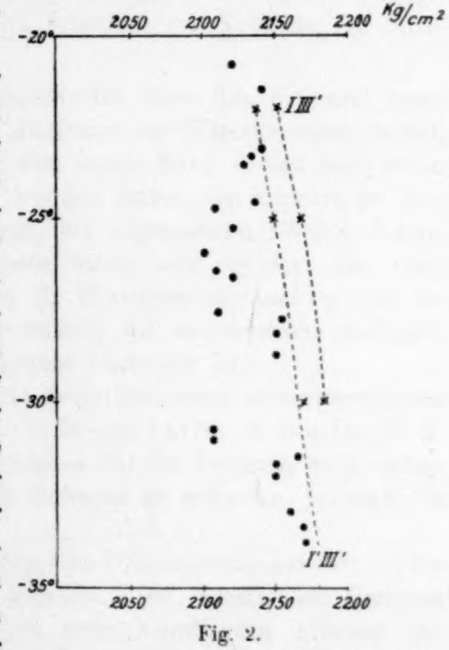


Fig. 2.

[1]) Proc. of the Amer. Acad. 47, 479 (1912).

legen kann. Die Differenz dieser beiden Kurven wird 30—40 kg betragen.

Herr Bridgman hat also entweder selbst die Existenz zweier nahe nebeneinander verlaufender Gleichgewichtskurven erwiesen und findet sich auch in diesem Punkte mit mir in Übereinstimmung, oder wenn er seine Punkte kleinern Drucks für unrichtig hält, so sind die Fehler seiner Druckmessungen so gross, dass er auf Grund seiner Erfahrungen über die Existenz zweier verschiedener Gleichgewichtskurven nichts aussagen kann.

Göttingen, April 1914.

Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung", zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

(Eingegangen am 13. 5. 14.)

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften beruht, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem ersten März — und zum ersten Male vor dem 1. März 1915 — aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen und angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Beurteilung der eingelaufenen Anfragen, sowie mit der Zuerteilung der Beträge beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; S. Hoogewerff; A. Smits; F. M. Jaeger, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die betreffenden Personen werden gebeten, einige Exemplare ihrer betreffenden Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass die betreffenden Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung" angestellt worden sind.

Die für das Jahr 1915 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr dreizehnhundertfünfzig Mark. Bewerbungen sind, eingeschrieben

per Post, mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder benutzt werden sollen, und der Gründe, kraft deren die Betreffenden auf eine Unterstützung Anspruch machen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklyke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „van 't Hoff-fonds“, Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung“

A. F. Holleman, Vorsitzender.
F. M. Jaeger, Schriftführer.

Amsterdam, Mai 1914.

Über die durch Chlorwasserstoff katalysierte Esterbildung in Lösungsmittelgemischen.

Von

Anton Kailan.

(Eingegangen am 6. 4. 14.)

Mit Rücksicht auf die bekannte, ausserordentlich stark verzögernde Wirkung, welche schon geringe Wassermengen auf die unter dem Einflusse alkoholischer Salzsäure vor sich gehende Veresterung organischer Säuren ausüben, war es von Interesse, die Wirkung des Zusatzes organischer Flüssigkeiten auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion zu studieren.

Ich stellte Versuche mit Gemischen von Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff mit absolutem und wasserhaltigem Alkohol an. Dabei fiel meine Wahl auf Benzol und Äther, weil sie bekanntlich Flüssigkeiten darstellen, die nur aus Monomolekülen bestehen, während es daneben noch interessant war, auch die diesbezügliche Wirkung einer teilweise associierten Flüssigkeit, des bei 50° gemäss den Berechnungen Dolezaleks[1]) zu etwa 15 % aus Doppelmolekülen bestehenden Tetrachlorkohlenstoffs, zu untersuchen.

Was andererseits ihren Einfluss auf den Molekularzustand in ihnen gelöster Substanzen anbelangt, so wirkt von den genannten Flüssigkeiten bekanntlich das Benzol stark associierend.

Nun hat im Herbste 1913 M. A. Rosanoff auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien[2]) zu einem Zeitpunkte, da allerdings meine hier mitzuteilenden Versuche bereits abgeschlossen waren, hingewiesen auf einen von ihm beobachteten stark beschleunigenden Einfluss, den der Zusatz associierender Substanzen wie Benzol, Äthylenbromid und dergleichen auf die ohne Katalysator erfolgende, sogenannte direkte Esterbildung ausübt. Es gewann daher die Mitteilung meiner Versuchsreihen über Esterbildung mit Chlorwasserstoff als Katalysator, zumal, wie erwähnt, in einigen Fällen auch Benzol als Zusatz gewählt worden war, an Interesse.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 737 (1908).

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, I, 541 (1913). Verhandl. d. Ges. D. Naturf Ärzte **85** (1913), II. Teil, 1. Hälfte, 273 (Leipzig 1914).

Während, wie eben bemerkt, bei meinen Versuchen der Katalysator durchaus Chlorwasserstoff war, wurde zwar als zu veresternde Säure zumeist die Benzoesäure benutzt, daneben wurden aber auch noch Versuche mit einigen zweibasischen Säuren angestellt, da ja hier bei einem eventuell nicht stufenweisen Verlaufe der Veresterung eine andere Abhängigkeit von der jeweilig vorhandenen Alkoholkonzentration, mithin eine andere relative Einwirkung des Zusatzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit sich hätte ergeben müssen.

Die Versuchsanordnung und die Bedeutung der Buchstaben in den später mitzuteilenden Tabellen ist die gleiche wie in meiner Abhandlung: „Über die Veresterung zweibasischer Säuren"[1]. Die Versuchstemperatur war wieder 25°. Die unter k ber. angeführten Werte sind bei den Versuchen mit wasserreicherem Alkohol nach der in meiner Abhandlung: „Über die Veresterung der Benzoesäure"[2], abgeleiteten Formel berechnet, wobei wegen des kleinen Fehlers in dem dort zur Ableitung des Wassergehalts des verwendeten Alkohols benutzten Mendelejeffschen Werte für das spezifische Gewicht des absoluten Alkohols, wie ich früher ausgeführt habe[3], statt mit dem gefundenen w_m mit $(w_w - 0{\cdot}013)$ gerechnet werden musste. Bei den Versuchen der Tabellen 24 und 27 ist diese Formel, die für diese Chlorwasserstoffkonzentrationen nur bis $w = 2{\cdot}25$ geprüft ist, bereits recht beträchtlich extrapoliert und gibt, wie ein Vergleich mit den gefundenen Konstanten lehrt, zu niedrige Werte. Dagegen bleiben — was ja hier allein in Betracht kommt — die Wasserkonzentrationen bei den Versuchen mit Benzolzusatz noch innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Formel.

Bei den Versuchen mit ursprünglich absolutem Alkohol ist wiederum für die kleinen mittlern Wasserkonzentrationen, mit denen man dort nach obiger Korrektur in die Formel eingehen müsste, letztere bereits nicht unbeträchtlich extrapoliert und gibt um etwa 4—6 % zu hohe Werte.

Es wurden daher hier die $\frac{k}{C}$ nach der, der von Goldschmidt aufgestellten analogen Formel $\frac{k}{C} = \frac{0{\cdot}15\,\frac{k_0}{C}}{0{\cdot}15 + w}$ ermittelt, wobei für $C =$ ca. $^1/_6$

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 706 (1913).

[2] Wien. Ber. Abt. IIb, **115**, 341 (1906).

[3] Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2883 (1911).

und darunter der im Mittel aus den seinerzeit[1]) von mir mitgeteilten Versuchen mit $C = 0{\cdot}073$ und $0{\cdot}15$ abgeleitete Wert für $\frac{k_0}{C} = 0{\cdot}072$ benutzt wurde, während für grössere C-Werte mit $\frac{k_0}{C} = 0{\cdot}0705$ gerechnet wurde.

Die Bereitung der Mischungen geschah so, dass bestimmte Volumina — 5 bis 30 ccm — der auf 25° erwärmten Zusätze in die 40 ccm-Reaktionskolben einpipettiert wurden, worauf die alkoholischen Lösungen der Salz- und der Carboxylsäure — eventuell für die Versuche mit höherem Wassergehalte eine bestimmte Menge wasserreichen Alkohols einpipettiert wurden. Schliesslich wurde nach gründlichem Durchmischen und Wiedererwärmen auf 25° mit absolutem Alkohol bis zur Marke der Reaktionskolben aufgefüllt.

Die Volumänderungen, die beim Vermischen von Alkohol und Benzol eintreten, hat Powlowzow[2]) untersucht, sie sind verhältnismässig so geringfügig, dass sie für die zu einer später zu besprechenden Berechnung nötige beiläufige Schätzung des Alkoholgehalts der Mischungen gar nicht in Betracht kommen.

I. Alkohol—Benzolgemische.

Das verwendete Benzol war über Natrium destilliert und zeigte die Dichte $d\frac{25^0}{4^0} = 0{\cdot}87362$[3]).

A. Versuche mit Benzoesäure.

1. Ohne Wasserzusatz.

Der verwendete Alkohol zeigte die Dichte $d\frac{25{\cdot}02^0}{4^0} = 0{\cdot}78508$, war somit wasserfrei, ebenso wie die daraus bereitete alkoholische Salzsäure, wie der nachstehend angeführte Kontrollversuch ohne Benzolzusatz bewies:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2883 (1911).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 518 (1910).

[3]) Hubbard [Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 217 (1910)] gibt für die Dichte des Benzols $d\frac{25^0}{4^0} = 0{\cdot}87368$; Tyrer [Journ. Chem. Soc. London **97**, 2624 (1910)] 0·87338, an.

Tabelle 1.

Kontrollversuch ohne Benzolzusatz.

$A = 0{\cdot}1006;\quad C = 0{\cdot}1638;\quad a = 6{\cdot}41;\quad c = 10{\cdot}43.$

t	$a - x$	k
0·10	6·43	—
5·05	5·65	0·0108
21·01	3·88	0·0104
23·40	3·68	0·0103
45·9	2·31	0·0097
68·25	1·49	0·0093
95·85	0·87	0·0091
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}031$	$0{\cdot}0097_2$

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0594$[1])

Tabelle 2.

20·08 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1006;\quad C = 0{\cdot}1637;\quad a = 6{\cdot}40_5;\quad c = 10{\cdot}43.$

t	$a - x$	k	$\frac{k}{C}$	k' [2])
0·25	6·42	—	—	—
6·03	5·90	0·00590	0·0361	0·00633
22·16	4·65	0·00626	0·0383	0·00639
46·85	3·35	0·00601	0·0367	0·00606
69·22	2·56	0·00575	0·0352	0·00579
95·8	1·90	0·00545	0·0333	0·00548
143·5	1·15	0·00520	0·0318	0·00522
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}031$	0·00565	0·0346	0·00570

$\frac{k'}{C}$ [2]) $= 0{\cdot}0348$

Tabelle 3.

30·14 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1004;\quad C = 0{\cdot}1637;\quad a = 6{\cdot}39;\quad c = 10{\cdot}43.$

t	$a - x$	k	$\frac{k}{C}$	k' [3])
0·45	6·37	—	—	—
6·23	5·80	0.00679	0·0415	0·00704
22·01	4·54	0·00675	0·0413	0·00682
47·07	3·19	0·00642	0·0392	0·00644
69·37	2·44	0·00603	0·0369	0·00605
97·1	1·70	0·00593	0·0362	0·00594
143·9	1·01	0·00557	0·0340	0·00558
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}032$	0·00606	0·0370	0·00608

$\frac{k'}{C}$ [3]) $= 0{\cdot}0372$

---

[1]) ber. 0·0597; mit $\frac{k_0}{C} = 0{\cdot}0705$ würde sich 0·0584 ergeben. Den Wert $\frac{k_0}{C} = 0{\cdot}0705$ findet man durch Rückrechnung mit Hilfe der Goldschmidtschen Formel aus dem Mittelwerte der Konstanten und dem mittlern Wassergehalte der beiden von Goldschmidt und Udby angegebenen [Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 728 (1907)] Versuche mit absolutem Alkohol und $C = 0{\cdot}1$.

[2]) Von $t = 0{\cdot}25$, $a - x = 6{\cdot}42$ ab gerechnet.

[3]) Von $t = 0{\cdot}45$, $a - x = 6{\cdot}37$ ab gerechnet.

Tabelle 4[1]).

4·97 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1025$; $C = 0{\cdot}2006$: $a = 5{\cdot}68$; $c = 11{\cdot}11$.

t	$a - x$	k
0·4	5·62	—
7·60	4·72	0·0106
22·5	3·37	0·0101
24·9	3·23	0·0098
30·0	2·85	0·0100
47·55	2·04	0·0094
53·1	1·79	0·0094
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}028$	0·0097

$$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0484$$

Tabelle 5.

10·04 ccm Benzol in 40·09 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1025$; $C = 0{\cdot}2006$; $a = 5{\cdot}68$; $c = 11{\cdot}11$.

t	$a - x$	k
0·6	5·60	—
7·8	4·77	0·0097
22·7	3·58	0·0088
25·05	3·40	0·0089
30·15	3·07	0·0089
47·7	2·27	0·0084
53·25	2·07	0·0082
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}026$	0·0086

$$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0428$$

Tabelle 6.

10·04 ccm Benzol in 40·09 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1008$; $C = 0{\cdot}0991$; $a = 5{\cdot}58$; $c = 5{\cdot}49$.

t	$a - x$	k
0·3	5·58	—
6·9	5·16	0·00390
23·9	4·34	0·00427
48·35	3·54	0·00394
95·0	2·39	0·00380
143·4	1·65	0·00364
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}031$	0·00381

$$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0384$$

Tabelle 7.

10·04 ccm Benzol in 40·16 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1006$; $C = 0{\cdot}04000$; $a = 5{\cdot}57$; $c = 22{\cdot}15$.

t	$a - x$	k
0·15	5·55	—
4·05	4·73	0·0175
6·40	4·29	0·0177
23·2	2·29	0·0166
29·45	1·77	0·0169
47·4	0·99	0·0158
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}032$	0·0167

$$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0416$$

Tabelle 8.

10·04 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1003$; $C = 0{\cdot}3348$; $a = 6{\cdot}48$; $c = 21{\cdot}62$.

t	$a - x$	k
0·3	6·38	—
17·25	3·54	0·0152
22·45	2·96	0·0152
25·6	2·73	0·0147
41·9	1·60	0·0145
48·3	1·32	0·0143
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}032$	0·0148

$$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0441$$

Tabelle 9.

10·04 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1003$; $C = 0{\cdot}3348$; $a = 6{\cdot}48$; $c = 21{\cdot}62$.

t	$a - x$	k
0·35	6·40	—
17·55	3·59	0·0146
22·9	2·99	0·0147
25·3	2·75	0·0147
42·35	1·67	0·0139
43·35	1·59	0·0141
48·8	1·32	0·0142
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}033$	0·0144

$$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0429$$

[1]) Der Kontrollversuch ohne Benzolzusatz mit dem bei den Versuchen 4—7

Tabelle 10.

10·04 ccm Benzol in 40·06 ccm Lösung.
$A = 0{\cdot}1022$; $C = 0{\cdot}1658$; $a = 6{\cdot}61$; $c = 10{\cdot}71$.

t	$a-x$	k
0·4	6·61	—
15·85	4·95	0·00791
22·75	4·41	0·00771
40·3	3·32	0·00741
48·35	2·92	0·00733
64·2	2·27	0·00723
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}026$	0·00742

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0448$

Tabelle 11[1]).

4·97 ccm Benzol in 40·05 ccm Lösung.
$A = 0{\cdot}1002$; $C = 0{\cdot}1674$; $a = 6{\cdot}48$: $c = 10{\cdot}82$.

t	$a-x$	k
0·2	6·44	—
17·6	4·49	0·0091
22·6	4·04	0·0091
25·6	3·82	0·0090
41·55	2·87	0·0085
50·25	2·44	0·0084
64·8	1·94	0·0081
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}027$	0·0086

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0512$

Tabelle 12.

4·97 ccm Benzol in 39·93 ccm Lösung.
$A = 0{\cdot}1005$; $C = 0{\cdot}3356$; $a = 6{\cdot}50$; $c = 21{\cdot}69$.

t	$a-x$	k
0·25	6·39	—
17·0	3·35	0·0169
22·0	2·77	0·0168
25·0	2·50	0·0166
40·95	1·42	0·0161
42·55	1·37	0·0159
49·65	1·07	0·0158
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}033$	0·0164

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0489$

Tabelle 13.

20·08 ccm Benzol in 40·05 ccm Lösung.
$A = 0{\cdot}0992$; $C = 0{\cdot}3263$; $a = 6{\cdot}41$; $c = 21{\cdot}10$.

t	$a-x$	k
0·5	6·39	—
17·1	3·95	0·0123
21·85	3·48	0·0121
25·3	3·15	0·0122
40·6	2·14	0·0120
43·55	1·98	0·0117
49·85	1·75	0·0113
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}029$	0·0119

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0365$

Ordnet man die $\frac{k}{C}$ nach wachsender Benzolkonzentration und bei Gleichheit der letztern nach steigenden Werten für die Chlorwasserstoffmengen, so erhält man nachstehende Zusammenstellung, worin die $\frac{k}{C}$ red. aus den $\frac{k}{C}$ durch Multiplikation mit dem Faktor:

---

verwendeten Alkohol und der daraus bereiteten alkoholischen Salzsäure ergab für $C = 0{\cdot}2006$ und $w_m = 0{\cdot}030$, $\frac{k}{C} = 0{\cdot}0561$ (ber. nach den Goldschmidt-Udbyschen Versuchen 0·0588 und nach meinen Versuchen 0·0600).

[1]) Der Kontrollversuch ohne Benzolzusatz mit dem bei den Versuchen der Tabellen 11—13 verwendeten Alkohol und der daraus bereiteten alkoholischen Salzsäure ergab für $C = 0{\cdot}1674$ und $w_m = 0{\cdot}028$ $\frac{k}{C} = 0{\cdot}0588$ (ber. nach den Goldschmidt-Udbyschen Versuchen 0·0594, nach meinen Versuchen 0·0607).

$$f = \frac{\text{ccm Lösung}}{\text{ccm Lösung} - \text{ccm Benzol}}$$

gewonnen sind. Es wird somit die Reaktionsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen der jeweilig vorhandenen Alkoholmenge[1]) proportional gesetzt.

Tabelle Nr.	ccm Benzol in ca. 40·1 ccm Mischung	C	w_m	$\frac{k}{C}$	$\frac{k}{C}$ red.	$\frac{k}{C}$ ber.	
11	4·97	0·1674	0·027	0·0512	0·0584	0·0610	
4	4·97	0·2006	0·028	0·0484	0·0552	0·0594	(0·0568)[2])
12	4·97	0·3356	0·033	0·0489	0·0559	0·0578	
6	10·04	0·0991	0·031	0·0384	0·0512	0·0597	(0·0568)[2])
10	10·04	0·1658	0·026	0·0448	0·0598	0·0614	
5	10·04	0·2006	0·026	0·0428	0·0571	0·0601	(0·0572)[2])
8	10·04	0·3348	0·032	0·0441	0·0588	0·0581	
9	10·04	0·3348	0·033	0·0429	0·0572	0·0578	
7	10·04	0·4000	0·032	0·0416	0·0555	0·0581	(0·0554)[2])
2	20·08	0·1637	0·031	0·0346	0·0693	0·0597	
13	20·08	0·3263	0·029	0·0365	0·0732	0·0591	
3	30·12	0·1637	0·032	0·0370	0·1487	0·0584	

Die k red. nehmen also mit steigender Benzolkonzentration zuerst langsamer, dann rascher zu; sie sind bis zu einem Gehalte von etwa 25 Volumprozenten Benzol beiläufig ebenso gross wie die k ber., also innerhalb dieser Grenzen wäre — abgesehen von einer etwaigen Änderung der Wirksamkeit des Katalysators oder sonstiger Einflüsse — die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtmenge des jeweils vorhandenen Alkohols proportional. Bei 50 Volumprozenten Benzol sind die k red. schon wesentlich grösser, bei 75 Volumprozenten schon weit mehr als doppelt so gross wie die k ber. Ja eine Erhöhung des Benzolzusatzes von 50 auf 75% Volumprozente bedingt sogar eine kleine Vergrösserung des absoluten Wertes der Konstanten, obwohl dabei die Alkoholkonzentration auf die Hälfte sinkt.

Bekanntlich hat H. Goldschmidt schon vor einer Reihe von Jahren[3]) gezeigt, dass die direkte Veresterung der Trichloressigsäure in

[1]) Die Alkoholmenge selbst wird also der Differenz aus dem Gesamtvolumen und dem des Zusatzes proportional angenommen, was hier, wo es sich ja nur um verdünnte Lösungen der Salz- und der Carboxylsäure handelt, innerhalb der Versuchsfehler zweifellos zulässig ist.

[2]) Berechnet für einen um 0·009 Mole höhern mittlern Wassergehalt, welcher Wert sich aus dem Unterschiede zwischen dem gefundenen und dem berechneten $\frac{k}{C}$ des mit dem hier verwendeten Alkohol ausgeführten Blindversuchs ergeben würde.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2208 (1896).

bezug auf letztere sich angenähert als Reaktion zweiter Ordnung darstellen lässt, und später haben er, und jüngst Rosanoff[1]) — letzterer in Mischungen von Alkohol und Benzol usw. — diesen Nachweis noch für eine Reihe anderer Säuren erbracht. Im Gegensatze dazu lässt sich die indirekte Veresterung innerhalb der möglichen Versuchsfehler, wie aus den Goldschmidtschen und meinen Versuchsreihen hervorgeht, in bezug auf die zu veresternde Säure als Reaktion erster Ordnung darstellen.

Das Gleiche gilt auch für Lösungsmittelgemische:

Mit 30·12 ccm Benzol in 40·05 ccm Lösung wurde bei $A = 0{\cdot}0827$ und $C = 0{\cdot}1659$ für $w_m = 0{\cdot}022$, $\frac{k}{C} = 0{\cdot}0399$ (0·0427 bis 0·0388), $\frac{k \text{ red.}}{C} = 0{\cdot}1609$, $\frac{k \text{ ber.}}{C} = 0{\cdot}0628$, $\frac{k \text{ red.}}{k \text{ ber.}} = 2{\cdot}56$ gefunden. Mit 30·12 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung ergab sich bei $A = 0{\cdot}2085$ und $C = 0{\cdot}1657$ für $w_m = 0{\cdot}047$, $\frac{k}{C} = 0{\cdot}0351$ (0·0392 bis 0·0322), $\frac{k \text{ red.}}{C} = 0{\cdot}1408$, $\frac{k \text{ ber.}}{C} = 0{\cdot}0548$, $\frac{k \text{ red.}}{C} = 2{\cdot}57$, während für den obigen Versuch der Tabelle 3 $\frac{k \text{ red.}}{k \text{ ber.}} = 2{\cdot}55$ beträgt. (Der Kontrollversuch ohne Benzolzusatz ergab für $A = 0{\cdot}1004$, $C = 0{\cdot}1658$, $w_m = 0{\cdot}027$, $\frac{k}{C} = 0{\cdot}0606$ [ber. 0·0616]). Die Konstanten sind demnach bei gleichem Wasser- und Benzolgehalte gemäss der Forderung für eine Reaktion erster Ordnung unabhängig von der Konzentration der zu veresternden Säure.

2. Mit Wasserzusatz.

a) $w_0 = 0{\cdot}683$.

Tabelle 14.

Ohne Benzolzusatz.

$A = 0{\cdot}1021$; $C = 0{\cdot}1657$; $a = 6{\cdot}60$; $c = 10{\cdot}70$.

t	$a - x$	k
0·15	6·58	—
40·0	5·63	0·00172
88·25	4·74	0·00163
135·8	4·02	0·00159
192·1	3·31	0·00156
255·4	2·72	0·00151
351·7	1·98	0·00149
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}0709$	0·00154
	k ber. =	0·00150
	$\frac{k}{C}$ =	$0{\cdot}0093_2$

Tabelle 15.

Ohne Benzolzusatz.

$A = 0{\cdot}1021$; $C = 0{\cdot}3313$; $a = 6{\cdot}60$; $c = 21{\cdot}41$.

t	$a - x$	k
0·35	6·62	—
22·65	5·26	0·00435
42·15	4·43	0·00411
65·5	3·55	0·00411
89·65	2·85	0·00407
113·75	2·35	0·00394
137·1	1·91	0·00393
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}712$	0·00403
	k ber. =	0·00404
	$\frac{k}{C}$ =	0·0122

[1]) Loc. cit.

Tabelle 16.

10·04 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1002$; $C = 0{\cdot}1672$; $a = 6{\cdot}47$; $c = 10{\cdot}81$.

t	$a-x$	k
0·25	6·47	—
65·75	5·52	0·00105
113·9	4·91	0·00105
161·8	4·43	0·00102
208·4	3·97	0·00102
281·0	3·41	0·00099
Mittelwerte w_m = 0·701		0·00102

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}00607$

Tabelle 17.

10·04 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1002$; $C = 0{\cdot}1672$; $a = 6{\cdot}47$; $c = 10{\cdot}81$.

t	$a-x$	k
0·55	6·40	—
17·75	6·18	0·00114
65·7	5·56	0·00101
88·7	5·27	0·00101
137·5	4·71	0·00101
185·0	4·25	0·00099
Mittelwerte w_m = 0·697		0·00100

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}00597$

Tabelle 18.

10·04 ccm Benzol in 40·05 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1023$; $C = 0{\cdot}3317$; $a = 6{\cdot}61$; $c = 21{\cdot}43$.

t	$a-x$	k
0·3	6·60	—
22·45	5·71	0·00282
40·45	5·03	0·00293
63·9	4·42	0·00273
88·0	3·74	0·00281
112·1	3·33	0·00266
135·7	2·95	0·00258
Mittelwerte w_m = 0·705		0·00271

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0081_8$

Tabelle 19.

4·97 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1001$; $C = 0{\cdot}1672$; $a = 6{\cdot}47$; $c = 10{\cdot}81$.

t	$a-x$	k
0·65	6·47	—
65·05	5·36	0·00126
113·3	4·65	0·00127
184·4	3·79	0·00126
257·1	3·15	0·00122
330·6	2·62	0·00119
437·4	2·05	0·00114
Mittelwerte w_m = 0·709		0·00121

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0072$

Tabelle 20.

4·97 ccm Benzol in 40·09 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1001$; $C = 0{\cdot}3343$; $a = 6{\cdot}47$; $c = 21{\cdot}61$.

t	$a-x$	k
0·35	6·42	—
41·7	4·59	0·00358
65·1	3·84	0·00348
88·8	3·18	0·00348
143·2	2·14	0·00336
184·7	1·62	0·00326
Mittelwerte w_m = 0·712		0·00340

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0102$

Tabelle 21.

20·08 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}0990$; $C = 0{\cdot}3259$; $a = 6{\cdot}40$; $c = 21{\cdot}07$.

t	$a-x$	k
0·5	6·39	—
41·1	5·21	0·00218
88·8	4·27	0·00199
138·3	3·45	0·00194
184·9	2·90	0·00186
Mittelwerte w_m = 0·705		0·00194

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0059_5$

b) Es wird statt des absoluten Alkohols solcher vom spezifischen Gewicht $d\frac{25^0}{4^0} = 0{\cdot}80248$, entsprechend 5·914 Gewichtsprozenten Wasser

oder 2·634 Molen im Liter, und daraus bereitete alkoholische Salzsäure verwendet.

Tabelle 22.

Ohne Benzolzusatz.

$A = 0{\cdot}1024$; $C = 0{\cdot}6734$: $a = 5{\cdot}65$; $c = 37{\cdot}25$; $w_0 = 2{\cdot}634$[1])

t	$a-x$	k
0·3	5·64	—
18·6	5·16	0·00212
65·8	4·17	0·00201
114·4	3·36	0·00197
144·5	2·96	0·00194
186·1	2·36	0·00204
233·5	2·02	0·00191
Mittelwerte w_m =	2·660	0·00197

k ber. = 0·00191

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}00292$

Tabelle 23.

10·04 ccm Benzol in 40·16 ccm Lösung, daher $w_0 = 1{\cdot}975$[2]).

$A = 0{\cdot}1018$; $C = 0{\cdot}6718$; $a = 5{\cdot}64$; $c = 37{\cdot}21$.

t	$a-x$	k
0·25	5·74	—
19·9	5·18	0·00184
65·6	4·19	0·00196
115·6	3·39	0·00191
145·7	3·01	0·00187
234·9	2·36	0·00161
Mittelwerte w_m =	1·999	0·00179

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}00266$

Tabelle 24.

Ohne Benzolzusatz.

$A = 0{\cdot}1020$; $C = 0{\cdot}3368$; $a = 5{\cdot}65$; $c = 18{\cdot}65$; $w_0 = 2{\cdot}634$[1])

t	$a-x$	k
0·3	5·69	—
89·7	4·94	0·00065
140·1	4·57	0·00066
234·1	4·00	0·00064
329·7	3·44	0·00065
427·3	3·04	0·00063
Mittelwerte w_m =	2·655	$0{\cdot}00064_5$

k ber. = 0·00055

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}00101$

Tabelle 25.

10·04 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung, daher $w_0 = 1{\cdot}974$.

$A = 0{\cdot}1020$; $C = 0{\cdot}3368$; $a = 5{\cdot}65$; $c = 18{\cdot}65$.

t	$a-x$	k
0·2	5·69	—
43·0	5·31	0·00063
91·0	4·94	0·00064
141·3	4·63	0·00061
235·3	4·05	0·00061
331·2	3·59	0·00060
429·6	3·26	0·00056
Mittelwerte w_m =	1·992	$0{\cdot}00058_4$

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}00174$

Tabelle 26.

20·08 ccm Benzol in 40·16 ccm Lösung, daher $w_0 = 1{\cdot}317$.

$A = 0{\cdot}1018$; $C = 0{\cdot}3360$; $a = 5{\cdot}64$; $c = 18{\cdot}61$.

t	$a-x$	k
0·45	5·65	—
90·4	4·75	0·00082

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}00245$

---

[1]) Ohne Rücksicht auf die beim Einleiten des Chlorwasserstoffs und beim Auflösen der Benzoesäure auftretenden Volumveränderungen.

[2]) Ohne Rücksicht auf die Volumänderung beim Benzolzusatze.

Tabelle 27.

Ohne Benzolzusatz.

$A = 0{\cdot}1021$; $C = 0{\cdot}1667$; $a = 5{\cdot}66$;
$c = 9{\cdot}23$; $w_0 = 2{\cdot}634$.

t	$a - x$	k
0·3	5·67	—
186·3	5·03	0·000273
330·3	4·60	0·000272
474·9	4·23	0·000266
642·5	3·81	0·000267
841·3	3·45	0·000255
Mittelwerte w_m =	2·650	0·000263
	k ber. =	0·000217
	$\frac{k}{C}$ =	0·00158

Tabelle 28.

10·04 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung, daher $w_0 = 1{\cdot}974$.
$A = 0{\cdot}1020$; $C = 0{\cdot}1665$; $a = 5{\cdot}65$;
$c = 9{\cdot}22$.

t	$a - x$	k
0·2	5·68	—
90·5	5·38	0·000234
186·4	5·05	0·000261
330·6	4·71	0·000239
475·1	4·41	0·000227
Mittelwerte w_m =	1·984	0·000234
	$\frac{k}{C}$ =	0·00141

Bildet man die k red. und ermittelt die k ber. aus der eingangs erwähnten Gleichung und ferner das Verhältnis der Konstanten der Versuche mit ursprünglich wasserhaltigem zu denen der Versuche mit ursprünglich absolutem Alkohol, aber angenähert gleicher Chlorwasserstoff und Benzolkonzentration $\left(\frac{kw}{ka}\right)$ und stellt sie mit den für Versuche ohne Benzolzusatz gefundenen, bzw. berechneten Verhältniszahlen zusammen, so erhält man:

Tabelle Nr.	ccm Benzol in ca. 40·1 ccm Mischung	C	w_m	$k\,10^5$	k red. 10^5	k ber. 10^5	Verhältnis zu d. Versuchen ohne Wasserzusatz mit Benzol	ohne Benzol
19	4·97	0·1672	0·709	121	138	151	0·141	0·148
20	4·97	0·3343	0·712	340	388	408	0·208	0·211
17	10·04	0·1672	0·697	100	133	154	0·134	0·150
16	10·04	0·1672	0·701	102	136	153	0·136	0·149
18	10·04	0·3317	0·705	271	362	410	0·188[1])	0·218[1])
21	20·08	0·3259	0·705	194	389	403	0·163	0·209
28	10·04	0·1665	1·984	23·4	31·2	30·5	0·031	0·030
25	10·04	0·3368	1·992	59	78	90	0·040	0·046
23	10·04	0·6718	1·999	179	239	304	0·061[1])	0·078[1])
26	20·08	0·3360	1·325	82	164	173	0·067	0·087

Berücksichtigt man bloss die Versuche mit ca. 0·7 Molen Wasser

[1]) Bezogen auf das für den betreffenden Chlorwasserstoffgehalt linear reduzierte Mittel der $\frac{k}{C}$ der Versuche der Tabellen 8 und 9.

im Liter Mischung, so erkennt man, dass mit steigendem Benzolgehalte die verzögernde Wirkung des Wassers zunimmt. Man erhält:

$C =$ ca. $^1/_6$.

Volumprozente Benzol	0	$12^1/_2$	25
$\frac{kw}{ka}$	0·15	0·141	0·135

$C =$ ca. $^1/_3$.

Volumprozente Benzol	0	$12^1/_2$	25	50
$\frac{kw}{ka}$	0·21	0·208	0·188	0·163

Bei diesen Versuchen ebenso wie bei den mit den übrigen Mischungen ausgeführten, war der Anfangswassergehalt, wie erwähnt, durch Einfliessenlassen von 4·97 ccm eines wasserhaltigen Alkohols in den 40 ccm-Messkolben und Auffüllen nach dem Zusatz der gewünschten Menge an Benzol und an absolut alkoholischem Chlorwasserstoff mit absolutem Alkohol zur Marke hergestellt worden, war also unabhängig von den beim Vermischen von Alkohol mit Benzol und beim Auflösen von Salz- und Carboxylsäure in Alkohol eintretenden Volumveränderungen[1]). Dagegen war dies nicht der Fall bei den Versuchen der Tabellen Nr. 23, 25, 26, 28, wo überhaupt nur wasserhaltiger Alkohol — wie erwähnt von 5·91 Gewichtsprozenten Wasser verwendet wurde. Immerhin erkennt man auch hier, dass die $\frac{kw}{ka}$ kleiner sind als die für benzolfreien Alkohol berechneten. Die geringfügige Ausnahme beim Versuche der Tabelle 28 (0·031 gegen 0·030) ist wohl teilweise auf die erwähnte Unsicherheit des Wassergehaltes und demnach des berechneten Wertes der Konstanten für benzolfreien Alkohol, teilweise auf Versuchsfehler und die eventuellen Fehler der benutzten Formel zurückzuführen. In Alkohol-Benzolgemischen ist also jedenfalls die verzögernde Wirkung des Wassers bei gleicher absoluter Konzentration des letztern grösser als in benzolfreiem Alkohol.

---

[1]) Beim Vermischen von 99·9 %igem Alkohol $\left(d\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0{\cdot}78970\right)$ mit Benzol $\left(d\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0{\cdot}87843\right)$ tritt, wie sich aus den Messungen von **Powlowzow** berechnen lässt, bei einem Benzolgehalte von 40 Volum-% eine Kontraktion von 0·12 %, bei einem solchen von 70% eine minimale (0·01 %) Dilatation ein; der wirkliche Wassergehalt wäre also im ersten Falle grösser — falls wenigstens die Volumänderung auch im wasserreicherem Alkohol im gleichen Sinne erfolgt —, somit k ber. zu gross; dagegen muss die beim Auflösen der Säuren eintretende Volumvermehrung bedingen, dass die k ber. zu klein sind, wie dies sich auch aus Tabelle 22 — im Geltungsbereiche der Formel — ergibt, doch überschreitet der Unterschied nicht die Versuchsfehler.

Die Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Chlorwasserstoffkonzentration ist bei $w = 0.7$ in benzolhaltigem Alkohol die gleiche wie in benzolfreiem; bei $w = 2$ ist sie dagegen in ersterem kleiner als in letzterem.

Mit Ausnahme des schon erwähnten Versuchs der Tabelle 28 sind die k red. anders als bei den diesbezüglichen Versuchen mit ursprünglich absolutem Alkohol stets kleiner als die k ber. Doch sind diese Unterschiede nicht sehr gross und zeigen auch keinen Gang mit den jeweilig vorhandenen Benzolmengen.

B. Versuche mit Bernsteinsäure.

Der hier sowie bei bei den Versuchen mit Wein- und Apfelsäure verwendete Alkohol zeigte die Dichte $d\frac{25^0}{4^0} = 0.785\,11$, war also wasserfrei ebenso wie die daraus bereitete alkoholische Salzsäure, wie die gute Übereinstimmung der Mittelwerte der ohne Benzolzusatz ausgeführten Versuchsreihen mit den früher mitgeteilten[1]) beweist.

Tabelle 29.

Ohne Benzolzusatz.

$A = 0.1001$; $C = 0.1636$; $a = 5.77$; $c = 9.42$.

t	$a - x$	k
0·067	5·01	0·92
0·172	3·35	0·869
0·400	2·66	0·841
0·467	2·36	0·832
0·683	1·69	0·781
0·870	1·30	0·744
22·7	0·05	—
Mittelwerte	$w_m = 0.031$	0·812

$\frac{k}{C} = 4.97$[2])

Tabelle 30.

10·04 ccm Benzol in 40·05 ccm Lösung.

$A = 0.1002$; $C = 0.1637$; $a = 5.78$; $c = 9.43$.

t	$a - x$	k
0·073	5·10	0·74
0·278	3·71	0·692
0·478	2·79	0·662
0·665	2·24	0·619
0·890	1·69	0·600
1·082	1·38	0·575
23·0	0·06	—
Mittelwerte	$w_m = 0.031$	0·624

$\frac{k}{C} = 3.81$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 706 (1913).

[2]) Loc. cit. S. 718 wurden für $C = 0.1664$, 0.1667, 0.1685 und $w_m = 0.036$, 0.031, 0.030; $\frac{k}{C} = 4.82$, 4.87, 5.08 gefunden, im Mittel in guter Übereinstimmung mit obigem Mittelwerte $\frac{k}{C} = 4.92$ für $w_m = 0.032$.

Tabelle 31.

20·08 ccm Benzol in 40·06 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1002;\ C = 0{\cdot}1637;\ a = 5{\cdot}78\ \ c = 9{\cdot}43.$

t	$a - x$	k	$\frac{k}{C}$	k' [1]
0·075	5·35	0·44	2·7	—
0·353	3·77	0·525	3·21	0·547
0·492	3·23	0·513	3·14	0·526
0·914	2·07	0·488	2·98	0·491
1·323	1·45	0·454	2·77	0·454
1·519	1·23	0·442	2·70	0·442
23·6	0·06	—	—	—
Mittelwerte	w_m = 0·032 (0·035) [1]	0·478	2·92	0·483

$\frac{k'}{C}$ [1] $= 2{\cdot}95$

C. Versuche mit Weinsäure.

Bei den hier und mit der Apfelsäure ausgeführten Versuchsreihen wurde die Verseifung während der Titration nicht vermieden, daher geben die $k$korr. entsprechend den in meiner Untersuchung über die Veresterung zweibasischer Säuren [2]) gemachten Ausführungen die ungefähren Werte für die Konstante der Veresterungsgeschwindigkeit wieder.

Tabelle 32.

Ohne Benzolzusatz.

$A = 0{\cdot}1013;\ C = 0{\cdot}1620;\ a = 5{\cdot}90;\ c = 9{\cdot}33.$

t	$a - x$	$a - x - \frac{x}{K}$ [3]	k	k korr.
0·068	5·67	—	0·25	—
0·318	4·85	4·78	0·267	0·287
0·547	4·26	4·14	0·258	0·281
1·175	3·05	2·84	0·244	0·270
1·692	2·21	1·93	0·252	0·287
2·352	1·95	1·65	0·204	0·235
25·7	0·42 [4]	—	—	—
Mittelwerte	w_m = 0·028	—	—	0·265

$\frac{k\text{ korr.}}{C} = 1{\cdot}64$ [5]

[1]) Von $t = 0{\cdot}075$, $a - x = 5{\cdot}35$ ab gerechnet.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 706 (1913).

[3]) $K = \frac{5{\cdot}90 - 0{\cdot}42}{0{\cdot}42} = 13.$

[4]) Einschliesslich Chloräthylbildung (0·01).

[5]) Loc. cit. S. 736 werden für $C = 0{\cdot}1658$, 0·1662, 0·1664 und $w_m = 0{\cdot}032$, 0·031, 0·032; $\frac{k}{C} = 1{\cdot}60$, 1·58, 1·59 gefunden, im Mittel also in guter Übereinstimmung mit obigem Mittelwerte $\frac{k}{C} = 1{\cdot}59$ für $w_m = 0{\cdot}032$.

Tabelle 33.

10·04 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0·1012$; $C = 0·1618$; $a = 5·89$; $c = 9·32$.

t	$a - x$	$a - x - \frac{x}{K}$ [1]	k	k korr.
0·067	5·68	5·65	0·24	—
0·392	4·81	4·67	0·225	0·257
0·620	4·20	3·98	0·237	0·276
1·232	3·21	2·85	0·244	0·256
1·763	2·78	2·37	0·185	0·224
2·685	2·06	1·55	0·170	0·216
26·1	0·68 [2]	—	—	—
Mittelwerte	$w_m = 0·026$	—	—	0·236

$\frac{k \text{ korr.}}{C} = 1·46$; k'korr. [3] $= 0·216$; $\frac{k' \text{korr.}^{3)}}{C} = 1·34$

Tabelle 34.

20·08 ccm Benzol in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0·1012$; $C = 0·1618$; $a = 5·89$; $c = 9·32$.

t	$a - x$	$a - x - \frac{x}{K}$ [1]	k	k korr.
0·085	5·68	5·65	0·19	—
0·500	4·50	4·32	0·234	0·269
0·720	3·97	3·72	0·238	0·278
1·342	2·96	2·57	0·223	0·268
1·862	2·43	1·97	0·206	0·255
2·75	1·94	1·42	0·175	0·225
26·1	0·68 [2]	—	—	—
Mittelwerte	$w_m = 0·027$	—	—	0·253

$\frac{k \text{ korr.}}{C} = 1·57$; k korr. [3] $= 0·233$. $\frac{k \text{ korr.}^{3)}}{C} = 1·44$

D. Versuche mit Apfelsäure.

Tabelle 35.

Ohne Benzolzusatz.

$A = 0·0969$; $C = 0·1625$; $w_0 = 0·03$, $a = 5·58$; $c = 9·36$.

t	$a - x$	$a - x - \frac{x}{K}$ [4]	k	$k$korr.
0·058	4·83	4·77	1·09	1·18
0·122	4·31	4·20	0·92	1·01
0·248	3·52	3·35	0·81	0·89
0·460	2·76	2·52	0·67	0·75
0·705	2·35	2·08	0·53	0·61
1·028	2·02	1·72	0·43	0·50
23·6	0·41 [5]	—	—	—

[1] $K = \frac{5·89 - 0.68}{0·58} = 7·6$. [2] Einschliesslich Chloräthylbildung (0·01).

[3] Mit $K = 13$ wie beim Versuche ohne Benzolzusatz gerechnet.

[4] $K = 12$. [5] Mit Chloräthylbildung 0·42.

Tabelle 36.

10·04 ccm Benzol in 40·08 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}0969;\quad C = 0{\cdot}1624;\quad w_0 = 0{\cdot}03;\quad a = 5{\cdot}58;\quad c = 9{\cdot}36.$

t	$x - x$	$a - x - \frac{x}{K}$ [1]	k	k korr.
0·062	4·84	4·78	1·00	1·09
0·209	3·92	3·78	0·73	0·81
0·342	3·16	2·96	0·72	0·81
0·592	2·72	2·38	0·53	0·63
0·948	2·21	1·93	0·42	0·49
1·048	2·12	1·83	0·40	0·46
24·1	0·34 [2]	—	—	—

Tabelle 37.

20·08 ccm Benzol in 40·09 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}0969;\quad C = 0{\cdot}1624;\quad w_0 = 0{\cdot}03;\quad a = 5{\cdot}58;\quad c = 9{\cdot}36.$

t	$a - x$	$a - x - \frac{x}{K}$ [3]	k	k korr.	k' korr. [4]
0·057	5·14	5·12	0·64	0·66	0·69
0·190	4·16	4·10	0·67	0·71	0·74
0·380	3·36	3·27	0·58	0·61	0·64
0·537	2·96	2·85	0·51	0·54	0·58
1·078	2·04	1·90	0·41	0·43	0·47
1·623	1·77	1·61	0·31	0·23	0·36
24·5	0·21 [5]	—	—	—	—

Eine Zusammenstellung der $\frac{k}{C}$, bzw. $\frac{k}{C}$ korr. mit den daraus in der früher besprochenen Weise berechneten $\frac{k}{C}$ red. ergibt, wenn man für die Bernsteinsäure und die Weinsäure die Mittelwerte der betreffenden Versuchsreihen, für die Apfelsäure dagegen jeweils das Mittel aus den beiden ersten Bestimmungen einsetzt:

Tabelle Nr.	Säure	ccm Benzol in ca. 40·1 ccm Mischung	C	w_m	$\frac{k}{C}$	$\frac{k}{C}$ red.
29	Bernstein-	0	0·1636	0·031	4·97	(4·97)
30		10·04	0·1637	0·031	3·81	5·08
31		20·08	0·1637	0·032	2·92	5·85
35	Apfel-	0	0·1625	0·04	6·8	(6·8)
36		10·04	0·1624		5·8	7·8
37		20·08	0·1624		4·4	8·8
32	Wein-	0	0·1620	0·028	1·64	(1·64)
33		10·04	0·1618	0·026	1·46 (1·34) [6]	1·95 (1·79) [6]
34		20·08	0·1618	0·027	1·57 (1·44) [6]	3·15 (2·89) [6]

[1]) $K = 12$.

[2]) Mit Chloräthylbildung 0·35.

[3]) Mit $K = \frac{5{\cdot}58 - 0{\cdot}22}{0{\cdot}22} = 24{\cdot}4$ gerechnet.

[4]) Mit $K = 12$ wie bei den vorausgegangenen Versuchen gerechnet.

[5]) Mit Chloräthylbildung 0·22.

[6]) Mit der gleichen Korrektur wie bei dem Versuche ohne Benzolzusatz gerechnet.

Ein Vergleich mit den mit Benzoesäure ausgeführten Versuchen lässt erkennen, dass der Benzolzusatz auch bei den zweibasischen Säuren ganz analog wie dort wirkt. Dies spricht, wie ich schon in meiner Untersuchung über die Veresterung zweibasischer Säuren[1]) ausgeführt habe, auch für einen ganz analogen, also stufenweisen Reaktionsverlauf bei der Veresterung dieser Säuren. Denn im Falle eines nicht stufenweisen, also trimolekularen Reaktionsverlaufes müsste ja die Reaktionsgeschwindigkeit theoretisch mit dem Quadrate der Alkoholkonzentration zunehmen, jedenfalls aber rascher als bei einer einbasischen Säure. Aus obigem sieht man dagegen, dass die absolut verzögernde Wirkung des Benzolzusatzes, also der Herabsetzung der Alkoholkonzentration bei der Bernsteinsäure und Apfelsäure umgekehrt etwas geringer als bei der Benzoesäure ist, wenn auch der Unterschied noch nicht sehr gross ist, während bei der Weinsäure bei Erhöhung der Benzolmenge von 25 auf 50 Volumprozente sogar schon eine Vergrösserung des absoluten Wertes der Konstante eintritt, eine Erscheinung, die wir bei der Benzoesäure erst bei einer Steigerung des Benzolzusatzes von 50 auf 75 Volumprozente beobachten konnten. Aus dieser letztern Beobachtung folgt übrigens, dass der Einfluss des Benzolzusatzes auch nicht ganz unabhängig von der Natur der zu veresternden Säure sein kann.

II. Alkohol—Äthergemische.

Der verwendete Äther war durch Waschen mit Wasser von Alkohol und schwefliger Säure gereinigt und über Chlorcalcium und Natrium getrocknet und destilliert worden; er zeigte $d\frac{25^0}{4^0} = 0.707\,68$[2]).

Ohne Wasserzusatz

Der verwendete Alkohol zeigte die Dichte $d\frac{25^0}{4^0} = 0.785\,11$, war somit wasserfrei, ebenso wie die daraus bereitete alkoholische Salzsäure, wie der nachstehend ausgeführte Kontrollversuch ohne Benzolzusatz erkennen lässt:

---

[1]) Loc. cit.

[2]) S. Horiba [Journ. Tok. Chem. Soc. **31,** 922 (1910)] gibt in guter Übereinstimmung mit meinem Werte für 100%igen Äther $d\frac{25^0}{4^0} = 0.7078$, für solchen mit 0.44 Gew.-% Wasser $d\frac{25^0}{4^0} = 0.7093$ an; Tyrer gibt für trockenen Äther $d\frac{25^0}{4^0} = 0.70803$ an [Journ. Chem. Soc. Lond. **97, 2624** (1910)].

Tabelle 38.

Kontrollversuch ohne Benzolzusatz.

$A = 0{\cdot}0992$; $C = 0{\cdot}3264$; $a = 6{\cdot}42$; $c = 21{\cdot}10$.

t	$a-x$	k
0·15	6·37	—
4·20	5·20	0·0217
5·00	5·03	0·0211
8·15	4·36	0·0205
23·2	2·36	0·0187
26·15	2·07	0·0188
32·4	1·66	0·0181
Mittelwerte w_m = 0·030		0·0190

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0583$ [1])

Tabelle 39.

20·08 ccm Äther in 40·06 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}0991$; $C = 0{\cdot}3262$; $a = 6{\cdot}41$; $c = 21{\cdot}09$.

t	$a-x$	k
0·5	6·41	—
17·75	4·74	0·0074
22·6	4·32	0·0076
41·8	3·17	0·0073
50·65	2·84	0·0070
65·7	2·34	0·0067
Mittelwerte w_m = 0·025		0·0071

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0217$

Tabelle 40.

20·08 ccm Äther in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1005$; $C = 0{\cdot}3259$; $a = 6{\cdot}50$; $c = 21{\cdot}07$.

t	$a-x$	k
0·2	6·47	—
18·45	4·67	0·0078
27·3	4·07	0·0075
42·45	3·17	0·0073
66·4	2·24	0·0070
90·6	1·53	0·0069
116·0	1·08	0·0067
Mittelwerte w_m = 0·031		0·0071

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0219$

Tabelle 41.

20·08 ccm Äther in 40·05 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1006$; $C = 0{\cdot}3307$; $a = 6{\cdot}50$; $c = 21{\cdot}38$.

t	$a-x$	k
0·25	6·56	—
6·95	5·74	0·0078
22·1	4·35	0·0079
30·55	3·76	0·0078
46·15	2·96	0·0074
70·8	1·97	0·0073
95·25	1·37	0·0071
Mittelwerte w_m = 0·029		0·00745

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0225$

Tabelle 42.

20·08 ccm Äther in 40·04 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1006$; $C = 0{\cdot}1624$; $a = 6{\cdot}50$; $c = 10{\cdot}50$.

t	$a-x$	k
0·2	6·51	—
23·85	5·26	0·00386
48·05	4·26	0·00382
72·8	3·52	0·00368
Mittelwerte w_m = 0·021		0·00375

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0231$

Tabelle 43.

4·97 ccm Äther in 40·04 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}0993$; $C = 0{\cdot}3317$; $a = 6{\cdot}41$; $c = 21{\cdot}43$.

t	$x-x$	k
0·15	6·33	—
14·75	3·65	0·0166
17·3	3·38	0·0161
23·1	2·74	0·0161
23·2	2·72	0·0161
39·0	1·63	0·0153
45·1	1·34	0·0151
Mittelwerte w_m = 0·029		0·0158

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0478$

[1]) Berechnet 0·0587.

Tabelle 44.

10·04 ccm Äther in 39·93 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1026$; $C = 0{\cdot}3327$; $a = 6{\cdot}63$; $c = 21{\cdot}50$.

t	$a - x$	k
0·3	6·64	—
16·7	4·04	0·0128
24·05	3·30	0·0126
42·0	1·94	0·0127
45·95	1·81	0·0123
49·4	1·65	0·0122
65·65	1·06	0·0121
Mittelwerte $w_m = 0{\cdot}034$		0·0124

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0374$

Tabelle 45[1]).

10·04 ccm Äther in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1002$; $C = 0{\cdot}1672$; $a = 6{\cdot}47$; $c = 10{\cdot}81$.

t	$a - x$	k
0·5	6·40	—
17·5	4·84	0·0072
43·05	3·25	0·0070
48·55	3·05	0·0067
65·0	2·40	0·0066
72·6	2·18	0·0065
89 45	1·71	0·0065
Mittelwerte $w_m = 0{\cdot}030$		0·0067

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0400$

Tabelle 46.

10·04 ccm Äther in 40·05 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1003$; $C = 0{\cdot}3348$; $a = 6{\cdot}48$; $c = 21{\cdot}63$.

t	$a - x$	k
0·3	6·45	—
17·6	3·77	0·0134
23·2	3·18	0·0133
26·1	2·98	0·0129
42·6	1·82	0·0129
46·6	1·66	0·0127
49·05	1·56	0·0126
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}031$	0·0130

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0387$

Eine analoge Zusammenstellung wie bei den Gemischen von Benzol mit absolutem Alkohol ergibt nachstehendes Resultat:

Tabelle Nr.	ccm Äther	C	w_m	$\frac{k}{C}$	$\frac{k}{C}$ red.	$\frac{k}{C}$ ber.
43	4·97	0·3317	0·029	0·0478	0·0546	0·0591
45	10·04	0·1672	0·030	0·0400	0·0534	0·0600
44		0·3327	0·034	0·0374	0·0500	0·0575
46		0·3348	0·031	0·0378	0·0516	0·0584
42	20·08	0·1624	0·021	0·0231	0·0463	0·0631
40		0·3259	0·031	0·0219	0·0439	0·0584
39		0·3262	0·025	0·0217	0·0435	0·0604
41		0·3307	0·029	0·0225	0·0451	0·0591

[1]) Der Kontrollversuch ohne Ätherzusatz mit dem bei den Versuchen der Tabellen 45 und 46 verwendeten Alkohol und der daraus bereiteten alkoholischen Salzsäure ergab für $C = 0{\cdot}1677$ und $w_m = 0{\cdot}027$ $\frac{k}{C} = 0{\cdot}0609$ (ber. 0·0610 nach meinen, bzw. 0·0597 nach den Goldschmidt-Udbyschen Versuchen).

Im Gegensatze zu den entsprechenden Versuchen mit Benzol bleiben hier schon bei den Versuchen ohne Wasserzusatz die $\frac{k}{C}$ red. stets kleiner als die k ber. und zwar nimmt mit steigendem Ätherzusatze dieses Zurückbleiben der erstern Werte hinter den letztern noch zu. Bei je 50 Volumprozenten (20 ccm) sind die Konstanten in den Benzol-Alkoholgemischen um 50 % und darüber grösser als in den Äther-Alkoholmischungen. Ein solches Verhalten könnte auch durch einen starken Wassergehalt des verwendeten Alkohols vorgetäuscht werden. Dies ist aber äusserst unwahrscheinlich, da der Äther nicht nur in gleicher Weise wie das Benzol über Chlorcalcium und Natrium getrocknet und destilliert wurde, sondern auch wiederholt frisch getrocknete Proben Äther stets wieder angenähert die gleichen Werte der Konstante ergaben, wie ein Vergleich einerseits der Versuche Nr. 44 und 46, anderseits der Versuche Nr. 39, 40, 41 lehrt. Auch war die Dichte des von mir verwendeten Äther eher noch etwas kleiner, als die von andern Autoren für trockenen Äther angegebenen Werte.

Da ferner, wie wir später sehen werden, in den Alkohol—Äthermischungen mit grösserem Wassergehalte die Abweichung der k von der Proportionalität mit der Chlorwasserstoffkonzentration ungefähr ebenso gross ist wie bei den Versuchen ohne Ätherzusatz, hätte hier ein stärkerer Wassergehalt in dem verwendeten Äther bewirken müssen, dass bei gleicher Ätherkonzentration die $\frac{k}{C}$ bei $^1/_3$-normaler Salzsäure grösser sind als bei $^1/_6$-normaler. Der Umstand, dass tatsächlich das Gegenteil beobachtet wird, spricht gleichfalls gegen das Vorhandensein grösserer Wassermengen in dem verwendeten Alkohol.

Somit muss obige Abweichung gegenüber der Wirkung des Benzolzusatzes als reell angesehen werden.

2. $w_0 = 0{\cdot}683$ bis $0{\cdot}684$.

Tabelle 47.

10·04 ccm Äther in 40·04 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1004$; $C = 0{\cdot}3349$; $w_0 = 0{\cdot}684$; $a = 6{\cdot}48$; $c = 21{\cdot}63$.

t	$a-x$	k
0·2	6·45	—
43·95	4·84	0·00289
65·4	4·22	0·00285
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}700$	0·00286

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0086$

Tabelle 48.

10·04 ccm Äther in 40·09 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1002$; $C = 0{\cdot}1672$; $w_0 = 0{\cdot}683$; $a = 6{\cdot}47$; $c = 10{\cdot}81$.

t	$a-x$	k
0·45	6·47	—
17·45	6·14	0·00132
65·5	5·56	0·00101
114·5	4·97	0·00100
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}693$	0·00101

$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0060$

Tabelle 49.

10·04 ccm Äther in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1014$; $C = 0{\cdot}3312$; $w_0 = 0{\cdot}683$; $a = 6{\cdot}55$; $c = 21{\cdot}41$.

t	$a - x$	k
0·2	6·59	—
22·4	5·62	0·00297
47·0	4·61	0·00324
71·45	4·21	0·00268
94·8	3·63	0·00270
118·9	3·17	0·00265
168·0	2·48	0·00251
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}707$	0·00270

$$\frac{k}{C} = 0{\cdot}082$$

Tabelle 50.

4·97 ccm Äther in 40·06 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1000$; $C = 0{\cdot}3309$; $a = 6{\cdot}46$; $c = 21{\cdot}38$.

t	$a - x$	k
0·2	6·40	—
22·1	5·38	0·00360
46·9	4·46	0·00343
70·0	3·75	0·00338
94·05	3·14	0·00333
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}704$	0·00334

$$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0101$$

Tabelle 51.

20·08 ccm Äther in 40·08 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}0991$; $C = 0{\cdot}3261$; $w_0 = 0{\cdot}683$; $a = 6{\cdot}41$; $c = 21{\cdot}08$.

t	$a - x$	k
0·5	6·48	—
41·8	5·49	0·00160
89·5	4·61	0·00160
139·1	3·98	0·00148
209·8	3·18	0·00145
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}699$	0·00149

$$\frac{k}{C} = 0{\cdot}00458$$

Eine Zusammenstellung der k red. und der aus der eingangs erwähnten Gleichung gefundenen k ber., ferner des Verhältnisses der Konstanten für die Versuche mit ursprünglich wasserhaltigem zu denen der Versuche mit ursprünglich absolutem Alkohol, aber angenähert gleicher Chlorwasserstoff- und Ätherkonzentration und endlich der analogen berechneten Verhältniszahlen für Versuche ohne Ätherzusatz ergibt:

Tabelle Nr.	ccm Äther in ca. 40·1 ccm Mischung	C	w_m	$k \cdot 10^5$	k red. $\cdot 10^5$	k ber. $\cdot 10^5$	Verhältnis z. d. Vers. ohne Wasserzusatz mit Äther	ohne Äther
50	4·97	0·3309	0·704	334	381	410	0·211	0·214
48	10·04	0·1672	0·693	101	135	156	0·151	0·156
49	10·04	0·3312	0·707	270	360	408	0·217[1]	0·213[1]
47	10·04	0·3349	0·700	286	382	418	0·227[1]	0·216[1]
51	20·08	0·3261	0·699	149	299	407	0·208	0·211

[1]) Bezogen auf das für den betreffenden Chlorwasserstoffgehalt linear reduzierte Mittel der $\frac{k}{C}$ der Versuche der Tabellen 44 und 46.

Die k red. sind auch hier stets kleiner als die k ber.; der Unterschied ist aber ausser bei dem Versuche mit 50 Volum-% Äther nicht sehr gross. Die erhaltenen Konstanten sind mit Ausnahme der für 50 Volum-% Zusatz gefundenen praktisch identisch mit den bei den Alkohol—Benzolmischungen ermittelten, da aber in ursprünglich absoluten Alkohol—Äthermischungen, wie bemerkt, sich entschieden kleinere Konstanten ergeben als in den analogen Benzolmischungen, sind die Verhältniszahlen für den Wassereinfluss mit den bei den Versuchen ohne Ätherzusatz gefundenen praktisch identisch. Die Abweichung der k von der Proportionalität mit der HCl-Konzentration ist, wie schon früher erwähnt, bei den Versuchen mit Ätherzusatz ungefähr ebenso gross wie bei denen ohne Äther.

III. Alkohol—Tetrachlorkohlenstoff.

Der verwendete Tetrachlorkohlenstoff war ein Kahlbaumsches Präparat, das über Chlorcalcium getrocknet und destilliert wurde. Der Siedepunkt war 75·3 bis 75·4° (im Dampf) bei 729 mm Druck, 76·2° (im Dampf) bei 745 mm Druck; die Dichte $d\frac{25^0}{4^0} = 1{\cdot}58434$.

Ohne Wasserzusatz.

Der verwendete Alkohol zeigte die Dichte $d\frac{25^0}{4^0} = 0{\cdot}78513$. Der damit sowie mit der daraus bereiteten alkoholischen Salzsäure ausgeführte, nachstehend mitgeteilte Kontrollversuch ohne Zusatz von Tetrachlorid zeigt wieder eine hinreichende Übereinstimmung mit dem berechneten Werte.

Tabelle 52.

Kontrollversuch ohne Tetrachlorkohlenstoffzusatz.

$A = 0{\cdot}1006$; $C = 0{\cdot}1634$; $a = 6{\cdot}50$; $c = 10{\cdot}56$.

t	$a-x$	k	k' [1]
0·35	6·49	—	—
17·53	4·30	0·0102	0·0103
22·95	3·85	0·0099	0·0100
26·45	3·59	0·0098	0·0099
41·5	2·65	0·0094	0·0095
65·05	1·69	0·0090	0·0090
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}027$	0·0096	$0{\cdot}0096_8$
		$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0587$ [2]	$\frac{k'}{C}$ [1] $= 0{\cdot}0591$ [2]

[1]) Von $t = 0{\cdot}35$, $a - x = 6{\cdot}49$ ab gerechnet.

[2]) Berechnet 0·0610, bzw. 0·0597.

Tabelle 53.

4·97 ccm Tetrachlorkohlenstoff in 39·93 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}0994$; $C = 0{\cdot}3277$; $a = 6{\cdot}43$; $c = 21{\cdot}18$.

t	$a - x$	k
0·35	6·37	—
3·30	5·62	0·0177
6·65	4·87	0·0181
21·50	2·72	0·0174
21·85	2·67	0·0175
29·55	2·01	0·0167
44·85	1·28	0·0158
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}031$	0·0170
	$\frac{k}{C} =$	0·0518

Tabelle 54.

10·04 ccm Tetrachlorkohlenstoff in 40·06 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1006$; $C = 0{\cdot}1634$; $a = 6{\cdot}50$; $c = 10{\cdot}56$.

t	$a - x$	k
0·25	6·57	—
19·33	4·41	0·0087
23·65	4·12	0·0083
27·05	3·85	0·0084
41·9	3·01	0·0080
65·75	2·03	0·0077
89·85	1·39	0·0075
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}028$	0·0080
	$\frac{k}{C} =$	0·0490

Tabelle 55.

10·04 ccm Tetrachlorkohlenstoff in 40·09 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1005$; $C = 0{\cdot}3265$; $a = 6{\cdot}50$; $c = 21{\cdot}10$.

t	$a - x$	k
0·35	6·45	—
18·87	3·15	0·0166
21·37	2·99	0·0158
23·65	2·79	0·0155
27·15	2·47	0·0155
41·9	1·55	0·0149
50·05	1·24	0·0144
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}031$	0·0154
	$\frac{k}{C} =$	0·0473

Tabelle 56.

20·08 ccm Tetrachlorkohlenstoff in 40·03 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}0992$; $C = 0{\cdot}3269$; $a = 6{\cdot}41$; $c = 21{\cdot}13$.

t	$a - x$	k
0·43	6·32	—
6·78	5·04	0·0154
21·55	3·01	0·0152
21·85	3·01	0·0150
29·6	2·30	0·0150
44·7	1·42	0·0147
69·2	0·72	0·0137
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}033$	0·0149
	$\frac{k}{C} =$	0·0455

Eine analoge Zusammenstellung wie bei den Gemischen von Benzol, bzw. Äther mit absolutem Alkohol ergibt:

Tabelle Nr.	ccm CCl_4	C	w_m	$\frac{k}{C}$	$\frac{k}{C}$ red.	$\frac{k}{C}$ ber.
53	4·97	0·3277	0·031	0·0518	0·0592	0·0584
54	10·04	0·1634	0·028	0·0490	0·0654	0·0607
55	10·04	0·3265	0·031	0·0473	0·0631	0·0584
56	20·08	0·3269	0·033	0·0455	0·0913	0·0578

Ebenso wie bei den Versuchen mit Benzol nehmen die $\frac{k}{C}$ red. mit steigender Konzentration des Zusatzes zu. Im Gegensatze zu den

oben genannten Versuchen sind aber hier die $\frac{k}{C}$ red. auch schon bei einem Gehalte von $12^1/_2$ Volum-% der beigemischten Flüssigkeit etwas, bei einem solchen von 25% sogar wesentlich grösser als die k ber.

2. $w_0 = 0\cdot683$.

Tabelle 57.

4·97 ccm Tetrachlorkohlenstoff in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0\cdot0990$; $C = 0\cdot3264$; $a = 6\cdot40$; $c = 21\cdot10$.

t	$a-x$	k
0·4	6·43	—
45·05	4·49	0·00342
69·1	3·75	0·00336
116·6	2·63	0·00331
143·5	2·27	0·00314
189·5	1·60	0·00318
237·2	1·22	0·00304
Mittelwerte	$w_m = 0\cdot713$	0·00323

$\frac{k}{C} = 0\cdot0099$

Tabelle 58.

20·08 ccm Tetrachlorkohlenstoff in 40·08 ccm Lösung.

$A = 0\cdot0991$; $C = 0\cdot3265$; $a = 6\cdot40$; $c = 21\cdot11$.

t	$a-x$	k
0·4	6·41	—
45·2	5·07	0·00225
69·25	4·55	0·00215
116·8	3·67	0·00207
165·3	3·09	0·00192
237·4	2·43	0·00177
Mittelwerte	$w_m = 0\cdot707$	0·00196

$\frac{k}{C} = 0\cdot00600$

Tabelle 59.

10·04 ccm Tetrachlorkohlenstoff in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0\cdot1005$; $C = 0\cdot1633$; $a = 6\cdot50$; $c = 10\cdot55$.

t	$a-x$	k	k'[1]
0·4	6·57	—	—
64·2	5·67	0·00092	0·00100
163·9	4·57	0·00093	0·00096
234·8	3·93	0·00093	0·00095
329·3	3·32	0·00089	0·00090
425	2·87	0·00083	0·00085
Mittelwerte	$w_m = 0\cdot705$	0·00089	0·00091

$\frac{k}{C} = 0\cdot00546$ $\quad \frac{k'}{C}$[1] $= 0\cdot00559$

Bildet man wieder die k red. und die k ber. und ferner das Verhältnis der Konstanten der Versuche mit angenähert gleicher Chlorwasserstoff- und Tetrachlorkohlenstoffkonzentration und einerseits ursprünglich wasserfreier, andererseits ursprünglich mit 0·683 Molen Wasser pro Liter versetzter Mischung und vergleicht dieses Verhältnis mit dem

[1]) Von $t = 0\cdot4$, $a-x = 6\cdot57$ ab gerechnet.

Tabelle 60.

10·04 ccm Tetrachlorkohlenstoff in 40·10 ccm Lösung.

$A = 0{\cdot}1005$; $C = 0{\cdot}3264$; $a = 6{\cdot}50$; $c = 21{\cdot}10$.

t	$a-x$	k
0·45	6·48	—
41·75	4·95	0·00282
65·2	4·27	0·00280
89·6	3·76	0·00265
136·8	2·85	0·00262
185·6	2·18	0·00256
Mittelwerte	$w_m = 0{\cdot}708$	0·00265

$$\frac{k}{C} = 0{\cdot}0081$$

für Alkohole von den betreffenden mittlern Wasserkonzentrationen berechneten, so erhält man:

Tabelle Nr.	ccm CCl_4 in ca. 40·1 ccm Mischung	C	w_m	$k.10^5$	$k.10^5$ red.	$k.10^5$ ber.	Verhältnis zu den Versuchen ohne Wasserzusatz mit CCl_4	Verhältnis zu den Versuchen ohne Wasserzusatz ohne CCl_4
57	4·97	0·3264	0·713	323	369	398	0·191	0·209
59	10·04	0·1633	0·705	89 (91)[1]	119 (121)[1]	148	0·111 (0·114)[1]	0·149
60	10·04	0·3264	0·708	265	353	401	0·171	0·210
58	20·08	0·3265	0·707	196	393	402	0·132	0·213

Wie aus dem Verhältnisse der Konstanten der Versuche mit und der ohne ursprünglichen Wasserzusatz $\left(\frac{kw}{ka}\right)$ hervorgeht, nimmt ähnlich wie bei den Versuchen mit Benzol, jedoch stärker als dort, mit steigendem Tetrachlorkohlenstoffgehalt die verzögernde Wirkung des Wassers zu. Denn für $C = 0{\cdot}3264$ ergibt sich:

Volum-% CCl_4	0	12½	25	50
$\frac{kw}{ka}$	0·21	0·191	0·171	0·132

Bezieht man dagegen die vorhandenen Wassermengen bloss auf das vom Alkohol eingenommene Volumen, so dass man für die hierher gehörigen Versuche in ursprünglich absolutem Alkohol mittlere Wasserkonzentrationen von 0·035, 0·041 und 0·066 Molen pro Liter des in dem Gemische vorhandenen Alkohols erhält und für die Versuche mit

[1]) Von der ersten Bestimmung ab gerechnet.

ursprünglich wasserhaltigem Alkohol 0·814, 0·914 und 1·417 Mole, so würde sich für die betreffenden Wasserkonzentrationen in reinen Alkohol—Wassergemischen das Verhältnis $\frac{kw}{ka}$ zu 0·180, 0·159 und 0·095 berechnen, während, wie oben erwähnt, in den Alkohol—Tetrachlorkohlenstoffmischungen die Verhältniszahlen 0·191, 0·171 und 0·132 gefunden wurden.

Bei gleichem Verhältnisse zwischen der Konzentration des Alkohols und jener des Wassers ist somit die verzögernde Wirkung des letztern noch immer entschieden geringer bei Anwesenheit als bei Abwesenheit von CCl_4, und in verstärktem Masse gilt dies natürlich für die Mischungen mit Benzol, bzw. mit Äther.

Leitfähigkeitsbestimmungen.

Es war von einigem Interesse, parallel mit der Änderung der Veresterungsgeschwindigkeit, die bei Zusätzen von Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff eintritt, auch die Änderung der Leitfähigkeit der alkoholischen Salzsäure zu bestimmen.

Die diesbezüglichen Messungen wurden in dem zu den Veresterungsversuchen benutzten, auf 25° eingestellten Ostwaldschen Thermostaten nach der Kohlrauschschen Methode mit platinierten Platinelektroden mit je 10 ccm Flüssigkeit in einem kleinen Arrheniusschen Widerstandsgefäss ausgeführt, das mit einem Ebonitdeckel bedeckt war. Eine jede der aus 15 bis 18 bei drei verschiedenen Konzentrationen angestellten Einzelbestimmungen bestehenden Messungsreihen erforderte etwa 30 Minuten. Dabei war die Möglichkeit vorhanden, dass die Flüssigkeiten etwas Wasser anzogen. Doch ist dieser Fehler bei der von L. W. Winkler[1]) und von mir[2]) festgestellten verhältnismässig geringen Hygroskopizität der zweifellos hygroskopischsten der vier Flüssigkeiten, des absoluten Alkohols, jedenfalls nicht sehr gross. Dies erkennt man auch bei Extrapolation meiner mit absolut alkoholischer Salzsäure gewonnenen Werte auf das von Goldschmidt und Udby unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit untersuchte Konzentrationsgebiet (von $C = 0{\cdot}1$ abwärts). In den nachstehenden Tabellen bedeutet λ die Äquivalentleitfähigkeit in reziproken Ohm.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3612 (1905).
[2]) Wiener Akad. Sitzungsber. IIb, **116**, 345 (1906).
[3]) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 4 (1909).

1. Bestimmungen ohne Wasserzusatz.

Tabelle 61.

Absoluter Alkohol und Alkohol—Benzolgemische.

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung der Mischung in Volum-%	C	λ
1	Absoluter Alkohol	0·666	$20{\cdot}2_2$ [1]
		0·333	25·6
		0·167	29·8 [2]
2	Absoluter Alkohol	0·666	$20{\cdot}2_3$
	25 % Benzol, 75 % Alkohol	0·333	17·0
	37½ % Benzol, 62½ % Alkohol	0·167	13·3
3	Absoluter Alkohol	0·6672	$20{\cdot}0_6$
		0·3336	25·3
		0·167	29·8
4	Absoluter Alkohol	0·6672	$20{\cdot}1_9$
	50 % Benzol, 50 % Alkohol	0·3336	8·21
	75 % Benzol, 25 % Alkohol	0·167	0·736

Tabelle 62.

Alkohol—Äthergemische.

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung der Mischung in Volum-%	C	λ
1	Absoluter Alkohol	0·6748	$19{\cdot}6_8$
	25 % Äther, 75 % Alkohol	0·3374	15·3
2	50 % Äther, 50 % Alkohol	0·3374	5·95
	75 % Äther, 25 % Alkohol	0·169	0·288

Tabelle 63.

Alkohol—Tetrachlorkohlenstoffgemische.

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung der Mischung in Volum-%	C	λ
1	50 % CCl_4, 50 % Alkohol	0·334	6·78
	75 % CCl_4, 25 % Alkohol	0·167	0·681
2	50 % CCl_4, 50 % Alkohol	0·337	6·76
	75 % CCl_4, 25 % Alkohol	0·169	0·686

---

[1]) J. R. Partington, Journ. Chem. Soc. London **99**, 1419, 1939 (1911) findet für $C = 0{\cdot}6341$ $\lambda = 20{\cdot}24$; aus meinen Werten würde sich in befriedigender Übereinstimmung für diese Konzentration etwa $\lambda = 20{\cdot}7$ intrapolieren lassen; übrigens sind bei den niedrigern Konzentrationen, wo ein Vergleich mit den Goldschmidt-Udbyschen Werten möglich ist, letztere auch durchwegs etwas grösser als die von Partington gefundenen. Als Grenzleitfähigkeit extrapoliert Partington 66·5.

[2]) Goldschmidt und Udby finden (loc. cit.) für $C = 0{\cdot}1$ $\lambda = 34{\cdot}1$.

2. Bestimmungen mit Wasserzusatz.

Tabelle 64.

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung der Mischung in Volum-%	w	C	λ
1	Alkohol	1·38	0·670	11·8
		0·69	0·335	18·3
		0·34	0·166	19·8
2	Alkohol	1·38	0·670	11·7
	50 % Benzol, 50 % Alkohol	0·69	0·335	5·82
	75 % Benzol, 25 % Alkohol	0·34	0·166	0·96$_7$
3	Alkohol	1·38	0·659	11·8
	25 % Äther, 75 % Alkohol	0·69	0·329	11·5
	50 % Äther, 50 % Alkohol	0·69	0·329	6·51
	75 % Äther, 25 % Alkohol	0·34	0·165	1·29
4	50 % CCl_4, 50 % Alkohol	0·69	0·335	4·58
	75 % CCl_4, 25 % Alkohol	0·34	0·166	0·80

Setzt man die jeweiligen Werte der Äquivalentleitfähigkeit der absolut alkoholischen Salzsäure gleich 1, so erhält man:

C	% Zusatz	Benzol	Äther	Tetrachlorkohlenstoff
0·33	25	0·664	0·598	—
0·33	50	0·321	0·232	0·265
0·17	75	0·025	0·0097	0·023

Die stärkste Verminderung der Äquivalentleitfähigkeit der absolut alkoholischen Salzsäure bedingt also der Ätherzusatz, die schwächste der Benzolzusatz.

Während, wie schon Goldschmidt und Udby[1]) zeigen konnten, bei den hier in Betracht kommenden Gehalten an Wasser letzteres durchaus eine Verminderung der Äquivalentleitfähigkeit der alkoholischen Salzsäure bewirkt, verhält sich dies bei den hier untersuchten Mischungen anders.

Bei $C = 0·33$ und einem Gehalt von 50% Benzol bewirkt ein Zusatz von 0·69 Molen Wasser pro Liter eine fast genau gleich starke relative Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit wie in der rein alkoholischen Salzsäure; die betreffenden Verhältniszahlen sind 0·715 und 0·709. Beim Tetrachlorkohlenstoff—Alkoholgemisch ist die Abnahme unter den gleichen Bedingungen etwas kleiner (0·676), beim Äther—

[1]) Loc. cit.; das Minimum der Leitfähigkeit finden sie bei $C = 0·1$ zwischen 0·8 und 1·0 Molen Wasser pro Liter; nach der neuesten Angabe von Goldschmidt und Thuesen liegt das Minimum zwischen einem und zwei Molen Wasser [Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1913)].

Alkoholgemisch tritt sogar eine Erhöhung der Äquivalentleitfähigkeit um 9% gegenüber der in dem gleichen Gemisch, aber ohne Wasserzusatz, beobachteten ein.

Für $C = 1/6$ und 75% Benzolgehalt bedingt ein Wasserzusatz von 0·34 Molen pro Liter gleichfalls eine Erhöhung der Äquivalentleitfähigkeit, und zwar von 0·736 auf 0·967, also um 31%; in dem Tetrachlorkohlenstoff—Alkoholgemisch beträgt die Erhöhung unter den gleichen Bedingungen 17%, während in dem Äther—Alkoholgemisch bei einem allerdings etwas stärkern Wasserzusatz die Äquivalentleitfähigkeit sogar mehr als vervierfacht wird.

Ziehen wir nur die 50%igen, an HCl 0·33-, an H_2O 0·7-norm. Gemische in Betracht, so finden wir, dass Tetrachlorkohlenstoff stärker, Äther schwächer vermindernd auf die Leitfähigkeit wirkt, als Benzol.

Da offenbar in den Gemischen die Grenzleitfähigkeit des Chlorwasserstoffs nicht die gleiche sein wird, wie in reinem Alkohol, so wird sich der Dissociationsgrad natürlich nicht proportional mit der gemessenen Leitfähigkeit ändern. Das gleiche gilt beim Vergleiche der in absolutem und der in wasserhaltigem Alkohol gefundenen Zahlen, denn jüngst[1]) haben H. Goldschmidt und A. Thuesen für methylalkoholische Salzsäure zeigen können, dass ihre Grenzleitfähigkeit bei 25° von 192 auf 135 sinkt, wenn der Wassergehalt von 0 auf 0·5 Mole pro Liter erhöht wird. Ähnlich dürften wohl auch die Verhältnisse im Äthylalkohol liegen. Immerhin wird man aber in ganz roher Annäherung aus den gefundenen Werten für die Äquivalentleitfähigkeit einen Schluss auf die Wasserstoffionenkonzentration ziehen können.

Nun habe ich schon vor Jahren nachweisen können, dass die Veresterung jedenfalls nicht der letztern[2]), aber auch nicht der Konzentration etwaiger Alkohol—Wasserstoffkomplexionen proportional verläuft[3]). Später konnte Goldschmidt[4]) zeigen, dass bei Anwendung schwacher Säuren als Katalysatoren zweifellos auch die undissociierte Katalysatorsäure beschleunigend wirkt und vor kurzem[5]) sprachen Goldschmidt und Thuesen die Vermutung aus, dass die durch den un-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1913).

[2]) Wiener akad. Sitzungsber. **115** IIb, 341 (1906); ungefähr gleichzeitig Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 719 (1906) wies auch Goldschmidt darauf hin, „dass zwar eine Beziehung zwischen Veresterungsgeschwindigkeit und Konzentration der Wasserstoffionen bestehe, aber eine völlige Proportionalität sich nicht erkennen lasse“.

[3]) Wiener akad. Sitzungsber. **117** IIb, 513, 776 (1908); Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 106, 500, 987 (1909).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 627 (1910).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1913).

dissociierten Anteil des Katalysators bewirkte Beschleunigung bei stärkern Katalysatorsäuren relativ stärker sei dürfte, als bei schwächern.

Auch G. Bredig[1]) findet bei dem Studium der Zersetzung des Diazoessigesters in alkoholischer Lösung eine solche Zunahme des Verhältnisses der katalytischen Wirkung des undissociierten Säuremoleküls zu dem des Wasserstoffions $\left(\frac{k_m}{k_{H'}}\right)$ mit wachsender Stärke der Säure und schliesst, dass bei starken Säuren, z. B. Salzsäure, das undissociierte Molekül sogar eine stärkere Wirkung als das Wasserstoffion haben dürfte und Snethlage[2]) schätzt aus dem Werte für die Dissociationskonstante der Salzsäure, dass ihr undissociiertes Molekül etwa doppelt so wirksam sein dürfte wie das Wasserstoffion[3]). Demnach würde also durch Zurückdrängung der Ionisation der Salzsäure ihre Wirksamkeit erhöht und so, wie Bredig bemerkt, die Neutralsalzwirkung erklärt. In 0·1-norm. alkoholischem HCl wäre $^2/_3$ der Wirkung auf das nicht gespaltene HCl-Molekül zurückzuführen und nur $^1/_3$ auf die H-Ionen, bzw. H-C_2H_6O-Ionen[4]).

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 535 (1912).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 539 (1912).

[3]) Taylor [Zeitschr. f. Elektrochemie 20, 202 (1914)] findet auch für die Esterverseifung mit HCl in wässeriger Lösung das Verhältnis $\frac{k_m}{k_{H'}} = 2$; ungefähr das gleiche Verhältnis finden für andere Reaktionen Palmaer sowie Dawson und Powis [Journ. Chem. Soc. 104, 2135 (1913)].

[4]) Es ist wohl kaum nötig, auf die Konsequenzen hinzuweisen, die sich in diesem Falle für die seinerzeit von Goldschmidt gegebene Erklärung der verzögernden Wirkung des Wassers — Verschwinden eines Teils der wirksamen Wasserstoff—Alkoholkomplexionen durch Hydrolyse — ziehen liessen. Selbst wenn sämtliche Wasserstoff-, bzw. Wasserstoff—Alkoholkomplexionen verschwänden, könnte, falls der Dissociationsgrad nicht stark zunimmt, die Reaktionsgeschwindigkeit nur auf $^2/_3$ herabgesetzt werden. Nun wird aber bei einem Zusatz von 0·7 Molen Wasser pro Liter die Leitfähigkeit auf etwa $^2/_3$ vermindert, die Dissociation nimmt also nicht oder, wie ein Vergleich mit der methylalkoholischen Säure lehrt, nur unmerklich zu, trotzdem sinkt die Konstante schon bei $^1/_6$-norm. Salzsäure auf weniger als $^1/_6$ des bei 0·03 Molen Wasser beobachteten Wertes und bei 0·1-norm. Salzsäure auf einen noch etwas geringern Bruchteil. Für den nichtdissociierten Anteil nimmt Goldschmidt zwar auch die Bildung eines Komplexes mit Alkohol an, nicht aber — wenigstens bei schwächern Säuren als Katalysatoren — ein Unwirksamwerden des letztern durch Hydrolyse, da er ja nach Zurückdrängung der Dissociation schwächerer Katalysatoren durch Zusatz gleichioniger Elektrolyte keinen verzögernden Einfluss des Wassers mehr beobachten konnte. Allerdings sagt Goldschmidt (1913): „Es scheinen aber bei den stärkern Säuren kompliziertere Verhältnisse vorzuliegen.“ Jedenfalls müsste sich, falls Snethlage recht behält, nach obiger Annahme allein bei 0·1-norm. Chlorwasserstoff die Verminderung der Reaktionsgeschwindig-

Ein Blick auf die Veresterungsversuche lehrt nun, dass, gleichgültig ob ursprünglich Wasser zugesetzt wurde oder nicht, in den Gemischen die Konstanten weitaus langsamer abnehmen, als das Produkt aus der Alkohol- und Wasserstoffionenkonzentration — wobei letztere natürlich, wie oben bemerkt, nur ganz roh aus der Leitfähigkeit geschätzt ist. — Ja bei den Gemischen mit Benzol und Tetrachlorkohlenstoff haben wir gesehen, dass die Konstanten sogar schon langsamer als die Alkoholmenge allein abnehmen. Besonders auffallend ist diese Erscheinung bei einer Erhöhung des Benzolgehaltes von 50 auf 75% bei der Benzoesäure und von 25 auf 50% bei der Weinsäure, was sogar ein Steigen der Konstante bewirkt, während doch die Alkoholmenge auf die Hälfte sinkt, die Wasserstoffionenkonzentration dagegen auf einen noch viel kleinern Bruchteil herabgehen muss, da ja die Leitfähigkeit auf $^1/_{40}$ des in reinem Alkohol oder etwa $^1/_{12}$ des im 50%igen Alkohol—Benzolgemisches beobachteten Wertes sinkt. Bezogen auf gleiche Alkohol- und Wasserstoffionenkonzentration wäre also in jedem der drei Gemische die Veresterungsgeschwindigkeit grösser als in reinem Alkohol. Ist also das *H*-Ion wirksamer als das *HCl*-Molekül, dann ist für eine kleinere *H*-Ionenkonzentration auch eine kleinere Konstante zu erwarten, und es käme somit, da dies für eine kleinere Alkoholkonzentration unter sonst gleichen Umständen ja selbstverständlich ist, einer jeden der drei Flüssigkeiten eine beschleunigende Wirkung auf die Veresterung zu[1]).

Diese Wirkung wäre beim Tetrachlorkohlenstoff stärker als beim

keit auf höchstens ein Drittel beschränken. Ja es lässt sich zeigen, dass obige Erklärung für die verzögernde Wirkung sich schon als unzulänglich erweist, wenn die Wirksamkeit des *HCl*-Moleküls auch nur von der gleichen Grössenordnung wie die des *H*-Ions ist. Daran aber kann wohl kein Zweifel mehr bestehen, denn Goldschmidt führt selbst eine Berechnung durch, wonach sich sogar im Methylalkohol die Wirkung des undissociierten Chlorwasserstoffmoleküls zu etwa 70—90% von der des Wasserstoffions ergibt, und da anderseits nach dem gleichen Forscher die Wirkung des undissociierten Anteils — bei den schwächern Katalysatoren wenigstens — im Äthylalkohol eine viel grössere Rolle als im Methylalkohol spielt, so ergibt sich daraus mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit, dass im Äthylalkohol das undissociierte Chlorwasserstoffmolekül katalytisch wirksamer, als das Wasserstoffion sein dürfte. Jedenfalls ist damit bewiesen, dass für die unter dem Einflusse alkoholischer Salzsäure vor sich gehende Veresterung die Annahme des Verschwindens eines Teils der wirksamen Alkohol—Watserstoffkomplexionen durch Hydrolyse von der verzögernden Wirkung des Wassers nicht einmal zum grössern, geschweige denn zum allergrössten Teil Rechenschaft geben kann, sie somit — worauf ich ja stets hingewiesen habe, — nicht zu erklären vermag.

[1]) In Fällen, wo die *k* red. stark hinter den *k* ber. zurückbleiben, wie z. B. beim Äther, allerdings nur dann, falls die Wirksamkeit des *H*-Ions sehr wesentlich grösser ist, als die des *HCl*-Moleküls.

Benzol, denn obwohl das 50 %ige Gemisch des erstern, sei es mit absolutem, sei es mit wasserhaltigem Alkohol eine geringere Leitfähigkeit als das entsprechende Alkohol—Benzolgemisch zeigt, sind die Veresterungskonstanten in letzterem ohne Wasserzusatz entschieden, mit Wasserzusatz noch immer etwas kleiner, als in dem Tetrachlorkohlenstoff—Alkoholgemische.

Dem Benzol käme unter obigen Voraussetzungen in wasserreicherem Alkohol noch eine merklich grössere beschleunigende Wirkung als dem Äther zu, in absolutem Alkohol ist die Abweichung nur sehr gering, liegt aber im gleichen Sinne.

Unter der Voraussetzung, dass sich aus der Leitfähigkeit ein Schluss auf die Konzentration der Wasserstoffionen ziehen lässt und letztere stärker beschleunigen, als die Chlorwasserstoffmoleküle, wäre die relative beschleunigende Wirkung der drei Zusätze in wasserhaltigem Alkohol durchaus etwas geringer als in ursprünglich absolutem und würde beim Benzol etwa 80%, beim Äther und Tetrachlorkohlenstoff etwa $^2/_3$ des in absolutem Alkohol beobachteten Einflusses betragen. Dabei konnten nur die Versuche mit den 50%igen Mischungen herangezogen werden, da nur für sie bei gleichem Wassergehalt auch Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt wurden. Bei diesen nun würde sich ergeben, dass sowohl in wasserarmen, als auch in wasserreichern Mischungen die stärkstbeschleunigende Wirkung der Tetrachlorkohlenstoff ausübt, die schwächste der Äther, während Benzol in der Mitte stünde.

Betrachten wir nun den nach den Ausführungen von Bredig, Snethlage, Taylor usw. wahrscheinlichern Fall, dass das Chlorwasserstoffmolekül wirksamer ist als das Wasserstoffion, demnach durch Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation der Salzsäure eine Erhöhung ihrer katalytischen Wirksamkeit eintritt.

Dabei wollen wir wie oben die Voraussetzung machen, dass die Veresterungsgeschwindigkeit proportional der jeweilig vorhandenen Alkoholkonzentration ist, und dass aus einer Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit auch auf eine Abnahme der elektrolytischen Dissociation geschlossen werden kann. Da nun sämtliche Zusätze eine solche Abnahme hervorrufen, würde man in allen Fällen, wo die k red. hinter den k ber. zurückbleiben, von einer verzögernden Wirkung des Zusatzes sprechen müssen.

Demnach würde also Ätherzusatz stets verzögernd wirken, solcher von Benzol in allen untersuchten Gemischen, die 0·7 Mole Wasser oder mehr im Liter enthalten, ferner auch noch in den Gemischen mit absolutem Alkohol, die $12^1/_2$ Volumprozente Benzol enthalten und — mit

Rücksicht auf die gleichzeitige Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation — in solchen, die 25 Volumprozente Benzol enthalten. Bei den Gemischen mit je 50% Benzol und absolutem Alkohol ist das *k* red. um etwa 24% grösser, als das *k* ber. Nun ist die Lösung an Chlorwasserstoff etwa $^1/_3$-norm.; absolut alkoholische Salzsäure von dieser Konzentration ist zu etwa 37% dissociiert. Ist nun das Chlorwasserstoffmolekül doppelt so wirksam wie das Wasserstoffion, so könnte durch totale Zurückdrängung der Dissociation die katalytische Wirkung um etwa 23% (von 63 + 18·5 auf 100) erhöht werden, aus dem tatsächlich beobachteten Äquivalentleitvermögen $^1/_3$-normaler alkoholischer Salzsäure mit 50 Volumprozenten Benzol liesse sich aber nur auf einen derartigen Rückgang der Dissociation schliessen, dass daraus nur eine etwa 15%ige Erhöhung zu erwarten wäre. Es würde sich somit hier bereits mit Wahrscheinlichkeit eine beschleunigende Wirkung des Benzolzusatzes ergeben und mit völliger Sicherheit folgt dies für das Gemisch mit 75% Benzolgehalt, wo die *k* red. um mehr als 150% grösser als die *k* ber. sind[1]).

Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff würde verzögernd wirken bei allen Versuchen mit wasserreicherem Alkohol; bei denen mit ursprünglich absolutem Alkohol und 25% Tetrachlorkohlenstoffgehalt sind die *k* red. um etwa 8% grösser, als die *k* ber. Die Leitfähigkeit derartiger Gemische wurde nicht gemessen, steht sie aber zu der der entsprechenden Äther—Alkohol-, bzw. Benzol—Alkoholgemische im gleichen Verhältnisse wie die der 50%igen Gemische, so liesse sich auf eine derartige Zurückdrängung der Dissociation schliessen, dass daraus eine Erhöhung der Konstante um etwa 10% zu erwarten wäre, die Annahme einer beschleunigenden Wirkung des Zusatzes wäre hier also noch nicht nötig. Bei der 50% Tetrachlorkohlenstoff enthaltenden Mischung würde sich aus der Abnahme des Äquivalentleitvermögens eine Erhöhung der Konstante um etwa 16—17% erwarten lassen, während die *k* red. um 56% grösser als die *k* ber. sind. Man würde also hier ähnlich wie bei dem Versuche mit 75% Benzolgehalt immerhin eine beschleunigende Wirkung des Zusatzes annehmen müssen, da, wie früher bemerkt, unter den gemachten Voraussetzungen hier selbst eine völlige Zurückdrängung der Ionisation des Chlorwasserstoffs nur eine Erhöhung seiner Wirksamkeit um 23% hervorrufen könnte.

---

[1]) Obige Betrachtungen beziehen sich auf die Versuche mit Benzoesäure, sie gelten auch für die mit Bernstein- und Apfelsäure, während man bei denen mit Weinsäure schon bei 50% Benzolgehalt unbedingt eine beschleunigende Wirkung des Benzols wird annehmen müssen.

Nach der zweiten Annahme würde sich somit überhaupt nur beim Zusatze von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff eine beschleunigende Wirkung ergeben und auch da nur dann, wenn von ersterem 75%[1]) und darüber, von letzterem 50% und darüber in den Mischungen vorhanden sind, die im zweiten Falle überdies noch sehr wasserarm sein müsste.

Nun ist nach Goldschmidt und Thuesen[2]) das Verhältnis zwischen der Wirksamkeit des nichtgespaltenen Katalysatorsäuremoleküls und des Wasserstoffions ausser von der Stärke der Säure auch noch abhängig von der Natur des Alkohols. Denn die Wirkung der ungespaltenen Moleküle (wenigstens bei Anwendung schwächerer Säuren als Katalysatoren) ist nach den beiden eben genannten Forschern in Methylalkohol eine sehr kleine, in Äthylalkohol eine viel grössere, in Isobutylalkohol anscheinend die dominierende.

Es wäre daher auch der Fall denkbar, wenn auch nicht gerade wahrscheinlich, dass im gleichen Alkohol die mediumändernde Wirkung des Zusatzes eine derartige Verschiebung bedingen könnte, so dass also trotzdem etwa im reinen Alkohol der Einfluss des nichtdissociierten Chlorwasserstoffs überwiegen würde, in den Gemischen dagegen die Wasserstoffionen die relativ grössere Wirkung hätten oder umgekehrt. In diesem Falle wären natürlich die obigen Schlussfolgerungen entsprechend zu vertauschen. Eventuell könnte sich auch noch je nach der Menge und je nach der Natur des Zusatzes eine diesbezügliche Änderung ergeben. Die entsprechenden Schlüsse daraus wären dann je nach der Annahme leicht zu ziehen.

Wenigstens ein Teil der beschleunigenden Wirkung der Zusätze, die sich nach der ersten der beiden obigen Annahmen bei relativ sehr starker Wirkung des Wasserstoffions in allen drei Fällen, nach der zweiten wenigstens für Benzol und Tetrachlorkohlenstoff unter bestimmten Bedingungen ergibt, lässt sich wie folgt erklären: Bekanntlich ist der Äthylalkohol eine sehr stark associierte Verbindung. Durch Zusatz einer andern Flüssigkeit muss nun wegen Verminderung der Konzentration des Alkohols dessen Associationsgrad eine Verminderung erfahren, es wird daher die Zahl der Monomoleküle bei der Verdünnung langsamer abnehmen, als die Gesamtmenge des Alkohols und, falls etwa für die Geschwindigkeit der indirekten Esterbildung nur oder wenigstens hauptsächlich die Konzentration dieser Monomoleküle massgebend ist — was immerhin wahrscheinlich ist —, würde sich dadurch mindestens ein Teil der scheinbar relativ beschleunigenden Wirkung der Zusätze erklären lassen.

---

[1]) Bei der Benzoesäure, bei der Weinsäure 50% und darüber.

[2]) Loc. cit.

Nun kommt nach der Theorie von Dolezalek[1]) bei Mischungen Nichtelektrolyten für die dissociierende Wirkung der Zusätze nicht die Volumkonzentration, sondern der Molenbruch in Betracht. Bringen wir aber a Moleküle einer nur aus Monomolekülen bestehenden Flüssigkeit zu n Molekülen einer in differenten, d. h. mit der ersten keine Verbindung eingehenden Flüssigkeit, die aber teilweise associiert ist, jedoch — wir wollen dies der Einfachheit wegen annehmen — nur aus Einfach- und Doppelmolekülen besteht[2]), so gilt für die Associationskonstante K, wenn im Gleichgewichte b_1 Einfach- und b_2 Doppelmoleküle vorhanden sind:

$$K = \frac{\frac{b_2}{a + b_1 + b_2}}{\left(\frac{b_1}{a + b_1 + b_2}\right)^2} = \frac{b_2(a + b_1 + b_2)}{b_1^2}.$$

Vermische ich nun mit der teilweise associierten Flüssigkeit eine zweite indifferente Flüssigkeit, die aber mehr Moleküle in der Volumeinheit enthält als die früher behandelte, so dass ich jetzt auf n Moleküle der associierten a' Moleküle der nicht associierten Substanz habe, wobei dann der Voraussetzung nach a' grösser als a sein wird, so ist leicht einzusehen, dass das K nur dann seinen Wert beibehalten kann — und es muss ja nach der Theorie von Dolezalek unabhängig von der Natur der zugesetzten Flüssigkeit sein —, wenn im Gleichgewichte mehr Einfach- und dementsprechend weniger Doppelmoleküle als im ersten Falle vorhanden sind.

Es muss also nach der oben genannten Theorie jene von den zugesetzten Flüssigkeiten die Zahl der Alkoholmonomoleküle relativ am meisten vermehren, welche die grösste Anzahl Moleküle in der Volumeinheit enthält. Im Liter bei 25° sind nun im Äther 9·55, im Benzol 11·2 Grammoleküle vorhanden, im Tetrachlorkohlenstoff unter Berücksichtigung der bei 50° beobachteten teilweisen Association 6·17 Grammmono- und 1·09 Grammbimoleküle, zusammen also 7·26 Grammoleküle. Beim Vermischen mit Alkohol wird auch der Associationsgrad des Tetrachlorkohlenstoffs zurückgehen, aber selbst wenn alle Doppelmoleküle in Einfachmoleküle übergingen, würden im Liter Tetrachlorkohlenstoff nur 8·35 Grammoleküle vorhanden sein.

Es wird somit bei gleichem Gehalt in Volumprozenten die Zahl

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 727 (1908).

[2]) Auch für stärker associierte Flüssigkeiten wie z. B. Alkohol, die noch höhere Polymoleküle bilden, gelten qualitativ die gleichen Schlussfolgerungen, nur dass für jede Zerfallsstufe eine eigene Associationskonstante anzunehmen wäre; vgl. Dolezalek loc. cit.

der Monomoleküle des Alkohols in Gemischen desselben mit Benzol am grössten, in solchen mit Tetrachlorkohlenstoff am kleinsten sein, während die Gemische mit Äther in der Mitte stehen.

Nun haben wir aber gesehen, dass gerade dem Tetrachlorkohlenstoff die stärkste beschleunigende Wirkung zukommt. Es müsste daher, um sein geringeres Dissociationsvermögen überkompensieren zu können, wenn das Wasserstoffion stärker katalysiert als das Chlorwasserstoffmolekül, Tetrachlorkohlenstoff weitaus am wenigsten den Grad der elektrolytischen Dissociation der alkoholischen Salzsäure herabsetzen, während die tatsächlich gefundene Äquivalentleitfähigkeit der Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff mit alkoholischer Salzsäure bei Anwesenheit von Wasser nur grösser ist als die in der entsprechenden Äthermischung, dagegen kleiner als die in der Benzolmischung gemessene; bei Abwesenheit von Wasser aber zeigen die Mischungen mit Tetrachlorkohlenstoff sogar die kleinste Äquivalentleitfähigkeit. Ist umgekehrt dass undissociierte Chlorwasserstoffmolekül der wirksamere Katalysator, so müsste — wenn ein qualitativer Schluss aus dem Äquivalentleitvermögen auf den Dissociationsgrad zulässig ist — der Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff den Dissociationsgrad am stärksten herabsetzen, was, wie eben erwähnt, nur für die Gemische mit wasserhaltigem Alkohol gilt.

Es müssen also hier spezifische Wirkungen der Zusätze, nicht bloss solche, die durch ihre Molekülzahl und ihren Einfluss auf die elektrolysische Dissociation des Chlorwasserstoffs bedingt sind, angenommen werden. Dafür scheint mir z. B. der Umstand besonders zu sprechen, dass beim Übergang von 50%igen Alkohol—Benzolmischungen zu solchen mit 75% Benzolgehalt bei der Benzoesäure, von 25 zu 50%igen Mischungen bei der Weinsäure der absolute Wert der Konstante nicht nur nicht sinkt, sondern sogar etwas steigt. Denn selbst die Annahme, dass das Chlorwasserstoffmolekül doppelt so wirksam als das Wasserstoffion ist, könnte, wie oben bemerkt, nur eine Erhöhung der Konstante um höchstens etwa 10% gegenüber der im 50%igen Gemische beobachteten bedingen, es müsste somit die Zahl der Monomoleküle des Alkohols trotz des Sinkens seiner Gesamtkonzentration auf die Hälfte nahezu gleich geblieben sein[1]). Dann aber wäre vielleicht auch eine stärkere Zunahme

---

[1]) Beckmann [Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 715 (1888)] findet aus der Gefrierpunktserniedrigung, die sich beim Lösen von Alkohol in Benzol zeigt, dass ersterer bei Konzentrationen von 0·094 Molen pro Liter (= ca. 0·5 Volumprozenten) abwärts nur mehr aus Monomolekülen besteht, während bei Konzentrationen von 4·5 Molen pro Liter (= ca. 26 Volumprozenten) die Association des Alkohols noch so gross ist, dass sich das sechsfache Molekulargewichte ergibt.

der Monomoleküle bei Übergang des reinen Alkohols in 25, bzw. 50%ige Mischung zu erwarten gewesen, und demnach eine geringere Abnahme der absoluten Werte der Konstanten als tatsächlich beobachtet wurde.

Auch der Umstand, dass, wie wir gesehen haben, der Einfluss des Zusatzes abhängig ist von der Natur der zu veresternden Säure, lässt erkennen, dass sich dieser Einfluss nicht lediglich durch Änderung des Dissociationsgrades der Salzsäure und des Associationsgrades des Alkohols erklären lässt.

Jedenfalls erkennt man, dass bei der unter Einfluss alkoholischer Salzsäure erfolgenden Esterbildung nicht einmal dem Zusatze von Tetrachlorkohlenstoff, geschweige denn dem von Benzol bei Berücksichtigung aller Nebenumstände immer an sich eine spezifisch beschleunigende Wirkung zugeschrieben werden muss, während auf die ohne Katalysator erfolgende Veresterung nach der Angabe von Rosanoff[1]) Benzol eine stark beschleunigende Wirkung ausübt.

Zusammenfassung.

Es wird die Geschwindigkeit der unter dem Einflusse alkoholischer Salzsäure vor sich gehenden Veresterung der Benzoesäure in Gemischen von Benzol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff sowohl mit absolutem als auch mit wasserhaltigem Alkohol gemessen und gefunden, dass die Veresterungsgeschwindigkeit durch diese Zusätze durchwegs herabgesetzt wird, am wenigsten beim Zusatze von Tetrachlorkohlenstoff, am meisten bei dem von Äther.

Die verzögernde Wirkung des Wassers ist in dem Äther—Alkoholgemisch ungefähr die gleiche wie im reinen Alkohol, im Benzol—Alkohol- und noch mehr im Tetrachlorkohlenstoff—Alkoholgemische dagegen grösser.

Die auf die gleiche Alkoholmenge reduzierten Konstanten bleiben bei den Gemischen mit wasserhaltigem Alkohol stets, bei denen mit absolutem Alkohol nur bei Ätherzusatz hinter den ohne Zusatz beobachteten zurück, sind dagegen grösser als die letztern, und zwar mit wachsenden Zusatzmengen steigend, bei den Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff und denen von mindestens 25 Volumprozenten Benzol mit absolutem Alkohol.

Der Einfluss des Benzolzusatzes auf die von alkoholischer Salzsäure beschleunigte Veresterung der Bernstein-, Apfel- und Weinsäure ist analog dem bei der Benzoesäure beobachteten und die vorhandenen Abweichungen liegen im entgegengesetzten Sinn als es der Fall sein müsste,

[1]) Loc. cit.

falls die Veresterung zweibasischer Säuren nicht stufenweise, sondern trimolekular erfolgte.

Geradeso wie in reinem Alkohol stellt sich auch in den Gemischen die durch Chlorwasserstoff katalysierte Esterbildung innerhalb der möglichen Versuchsfehler in bezug auf die zu veresternde Säure als Reaktion erster Ordnung dar.

Es wird beobachtet, dass das Äquivalentleitvermögen sowohl der wasserfreien als auch der wasserhaltigen alkoholischen Salzsäure durch einen jeden der drei Zusätze eine bedeutende Verminderung erfährt. Nur wenn die katalytische Wirkung auf die Veresterung beim *H*-Ion wesentlich grösser als beim *HCl*-Molekül ist, kommt jedem der drei Zusätze ein beschleunigender Einfluss zu. Wenn aber umgekehrt entsprechend der Annahme von Snethlage das *HCl*-Molekül etwa doppelt so wirksam als das *H*-Ion ist, dann ergibt sich bei den Versuchen mit Benzoesäure überhaupt nur bei Zusatz von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff eine beschleunigende Wirkung, und auch da nur bei grössern Zusätzen und in sehr wasserarmen Mischungen. Nimmt man an, dass für die Veresterungsgeschwindigkeit nur die Konzentration der Alkoholmonomoleküle massgebend ist, so kann, da der Associationsgrad des Alkohols durch die Zusätze eine starke Verminderung erfahren muss, in weitaus den meisten, wenn auch nicht in allen Fällen, die beschleunigende Wirkung der Zusätze auf diese Art erklärt werden, daneben wird man wohl noch eine spezifische Wirkung der Zusätze, zumal auch die Natur der zu veresternden Säure eine Rolle spielt, anzunehmen haben.

Wien im April 1914.

Druckfehlerberichtigung.

In meiner Abhandlung: „Über das Gleichgewicht und die gegenseitige Umwandlungsgeschwindigkeit von Fumar- und Maleinsäure im Lichte einer Quarzquecksilberlampe", Zeitschr. f. physik. Chemie 87 (1914), soll es auf S. 352, Zeile 6 von oben heissen:

$$0{\cdot}6\,k_1 = \frac{1}{t}\left[({}^3/_4 F)^{0{\cdot}6} - ({}^3/_4 F - x)^{0{\cdot}6}\right],$$

und Zeile 16 von oben:

$$k = 0{\cdot}66\,k_2 = \frac{1}{t}\left[\left(\frac{M}{4}\right)^{0{\cdot}66} - \left(\frac{M}{4} - x\right)^{0{\cdot}66}\right].$$

Palladium und Wasserstoff. I.

Von

Adolf Sieverts.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 4. 14.)

Einleitung.

Das System Palladium—Wasserstoff ist häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen, und die einschlägige Literatur ist mehrfach ausführlich zusammengestellt worden, so in der Abhandlung von Hoitsema (und Roozeboom)[1]) und noch jüngst in der Arbeit von Holt, Edgar und Firth[2]) über „die Sorption von Wasserstoff durch Palladiumblech". Es darf deshalb an dieser Stelle auf eine erneute Wiedergabe der bisherigen Ergebnisse verzichtet werden; wo es notwendig ist, werden sie im Zusammenhang mit den von uns erhaltenen Resultaten besprochen werden.

Während die frühern Forschungen sich überwiegend mit der Absorption bei niedrigen Temperaturen beschäftigen, ist in der folgenden Untersuchung das Verhalten des Palladiums gegen Wasserstoff bis über den Schmelzpunkt des Metalls hinaus geprüft worden. Die Beobachtungen erstrecken sich auf Palladiumdraht von verschiedener Stärke und Reinheit, ferner auf Palladiummohr und -schwamm[3]). Der vorliegende erste Teil beschäftigt sich mit dem Einfluss der Temperatur auf die Absorption des Wasserstoffs von Atmosphärendruck. Im zweiten Teil werden die Beziehungen zwischen Gasdruck und Absorption besprochen werden. Der dritte Teil endlich soll die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme und

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 1 (1895).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 513 und 820 (1913).

[3]) Einzelne Messungen sind schon gelegentlich in frühern Abhandlungen mitgeteilt worden [Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 707 (1910); Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 893 (1910); Internat. Zeitschr. f. Metallographie **3**, 46 (1912).

die kathodische Wasserstoffbeladung des Palladiums behandeln. Über die Löslichkeit des Wasserstoffs in den festen Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin werden wir an anderer Stelle berichten.

Mit der Diffusion von Wasserstoff durch Palladiumblech[1]) haben wir uns nur vorübergehend beschäftigt. Wasserstoff diffundiert bei Zimmertemperatur nicht merklich durch ein Palladiumblech hinter dem ein Kathodenlichtvakuum besteht. Herr Frank Müller[2]) versuchte festzustellen, ob durch Röntgen- oder Radium (β, γ)-strahlen der Wasserstoff zur Diffusion befähigt wird. Als Apparat diente ein mit Aussenelektroden versehenes und an einer Seite durch ein 0·06 mm starkes Palladiumblech abgeschlossenes Plückerrohr, das mit einer Töplerschen Quecksilberluftpumpe verbunden und von einem weitern Glasrohr umgeben war. Durch das äussere Rohr wurde Wasserstoff geleitet, nachdem das Plückerrohr vorher bis zum Auftreten der Kathodenlichtfluoreszenz ausgepumpt war. Von Zeit zu Zeit wurde dann das Induktorium eingeschaltet, und der Inhalt des Plückerrohrs spektralanalytisch auf Wasserstoff geprüft. Gleichzeitige Ablesungen an einem Mac Leodschen Manometer zeigten die Druckzunahme an. Trotzdem sich das Vakuum während des Versuchs langsam verschlechterte, konnte kein Wasserstoff nachgewiesen werden, gleichgültig, ob das Gas im Aussenrohr ionisiert war oder nicht[3]). Es ist möglich, dass bei Anwendung stärkerer Ionisatoren das Ergebnis ein anderes sein würde. (Uns standen nur eine kleine Röntgenröhre und 3 mg Radiumbromid in einer mit Glimmer verschlossenen Kapsel zur Verfügung). Doch sei daran erinnert, dass nach Guggenheimer der von Palladium unterhalb Rotglühhitze (bei 200°)

---

[1]) Vgl. Graham, Lieb. Ann. **150,** 366 (1869); Ramsay, Phil. Mag. [5] **38,** 206 (1894); G. N. St. Schmidt, Ann. d. Phys. [4] **13,** 747 (1904); Winkelmann, Ann. d. Phys. [4] **6,** 104 (1901) und **16,** 773 (1905); Tsakalotos, Proc. Chem. Soc. London **24,** 208 (1908) und Holt, Edgar und Firth, Zeitschr. f. physik. Chemie **82,** 532 (1913).

[2]) Zur Kenntnis d. Absorption von Gasen durch Metalle, Weida i. Th. 1911, S. 39.

[3]) Dagegen war regelmässig Wasserstoff nachweisbar, wenn längere Zeit elektrische Entladungen durch das Plückerrohr geschickt wurden, und das Palladiumblech aussen von Wasserstoff umspült war. Vielleicht wurde dann das Palladiumblech durch Temperaturerhöhung für Wasserstoff durchlässig. Das Vakuum verschlechterte sich dabei in einem Versuch innerhalb 45 Minuten von 0·00038 auf 0·00490 mm *Hg*. In einem Parallelversuch mit Luft im Aussenrohr stieg der Druck erst innerhalb 5 Stunden von 0·00028 auf 0·00359 mm, und kein Wasserstoff war erkennbar. Nach Abschluss der Versuche war die Innenseite des Palladiums matt geworden, das Innere des Spektralrohrs zum Teil geschwärzt.

abgegebene Wasserstoff nicht ionisiert ist[1]). Danach scheint es, als ob nähere Beziehungen zwischen der Ionisation des Gases und dem Diffusionsvorgang nicht bestehen.

Die mitgeteilten Messungen sind im Laufe mehrerer Jahre von verschiedenen Beobachtern ausgeführt und in Dissertationen[2]) veröffentlicht worden. Um die Abhandlungen nicht mit Zahlen zu überladen, sind nur die Endresultate der Messungen wiedergegeben. Doch ist bei jeder Versuchsreihe der Name des Beobachters und die Seite der Dissertation angegeben, auf der sich die zur Berechnung notwendigen Daten finden[3]).

I. Das Absorptionsvermögen von Palladiumdraht und flüssigem Palladium für Wasserstoff von Atmosphärendruck.

Zur Verwendung kam ein technischer Palladiumdraht von 0·4 mm Durchmesser und mehrere Proben chemisch reinen Palladiumdrahts von verschiedener Stärke[4]). Die Untersuchungsmethode war die gleiche, wie sie früher von uns zur Bestimmung des Gasabsorptionsvermögen der Metalle benutzt worden ist[5]). Das Quarzgefäss[6]) oder Porzellanrohr mit dem in kurze Stücke zerschnittenen Palladiumdraht wurde bei einer bestimmten Versuchstemperatur zunächst evakuiert, dann mit dem indifferenten Stickstoff und endlich mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck gefüllt; die Differenz zwischen den reduzierten Volumina des eingenommenen Wasserstoffs und Stickstoffs ergab die Menge des absorbierten Wasserstoffs. Um beliebige Druckeinstellungen zu ermöglichen, war die Messbürette, aus der das Gas in das Reaktionsgefäss übertrat, mit Niveaurohr und beweglichem Niveaugefäss versehen. Bei den zunächst folgenden Messungen wurde stets der eben herrschende Barometerdruck b innegehalten, die Umrechnung der absorbierten Menge m_b auf den Normaldruck von 760 mm geschah nach der aus den spätern Beobachtungen folgenden Formel $m_{760} = m_b \sqrt{\frac{760}{b}}$. Als einheitlicher Massstab für das

[1]) Physik. Zeitschr. **6**, 579 (1905) ref. Chem. Zentralbl. 1905, II, 1080.

[2]) Joh. Hagenacker 1909; Wilh. Krumbhaar 1910; Frank Müller 1911; Edg. Bergner 1911, Fritz Loessner 1911; Eberh. Jurisch 1912; Herm. Oehme 1912 (alle in Leipzig).

[3]) Alle Zahlen sind zweimal berechnet worden, wo eine Abweichung gegen die Zahlen der Dissertation vorliegt, hat die Neuberechnung einen Fehler berichtigt.

[4]) Bezogen von der Firma W. C. Heraeus.

[5]) Vgl. besonders Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 115 (1909) und **74**, 277 (1910).

[6]) In einzelnen Fällen kam auch ein Glaskolben zur Verwendung.

Absorptionsvermögen des Metalls wurde das von 100 g Palladium gelöste Wasserstoffgewicht in mg gewählt (*L*).

Für die höhern, mit einem geeichten Thermoelement gemessenen Versuchstemperaturen kam ein elektrischer Ofen zur Verwendung (Platindraht- oder Platinfolie-Widerstandsofen), die Temperaturen unter 225° wurden dagegen in Siedemänteln aus Glas oder Porzellan erzeugt und mit einem geprüften Thermometer kontrolliert. Als Siedeflüssigkeiten dienten:

Wasser	für 100°	Anilin	für 183°
Eisessig	„ 116	Naphtalin	„ 218
techn. Xylol	„ 138	Salicylsäuremethylester	„ 221
Metaxylol	„ 139		

Die mit Siedemänteln ausgeführten Versuche sind durch ein (*S*) hinter der Temperaturangabe bezeichnet. Infolge der Luftdruckunterschiede, beim Salicylsäuremethylester auch wegen der langsamen Zersetzung des Siedemittels, entsprachen die Temperaturen nicht immer genau den in der Tabelle verzeichneten, doch blieben die Abweichungen belanglos und sind deshalb nicht besonders vermerkt. Die Einstellung des Gleichgewichts vollzog sich bei hohen Temperaturen sehr rasch. Unterhalb 300° aber erforderte sie ceteris paribus um so mehr Zeit, je niedriger die Temperatur lag[1]). Während daher die Gleichgewichte bei höhern Temperaturen durch Einstellung „von beiden Seiten“ sich leicht kontrollieren liessen, war das aus Zeitmangel bei tiefen Temperaturen nicht immer möglich. Manche Werte sind deshalb nur „von einer Seite“ erreicht, ein † hinter der Zahl bedeutet, dass sie durch Gasaufnahme, ein *, dass sie durch Gasabgabe erhalten wurde. Die mit einem Ausrufungszeichen gekennzeichneten Messungen gehören gleichzeitig „Druckversuchen“ an, d. h. Versuchsreihen, in denen die Absorption bei konstanter Temperatur unter wechselnden Wasserstoffdrucken bestimmt wurde. Da sich diese Zahlen der allgemein gültigen Beziehung zwischen Druck und Absorption fügen, sind sie besonders gut beglaubigt.

Am Schluss eines Versuchs oder einer Versuchsreihe wurde regelmässig eine Kontrolle ausgeführt, d. h. es wurde durch Abpumpen festgestellt, ob die zu Anfang eingenommene Gasmenge während des Versuchs unverändert geblieben war. Nur selten überschritten die Differenzen einige Zehntel Kubikzentimeter.

---

[1]) Von dem „Inaktivwerden“ des Palladiums wird bei den Geschwindigkeitsmessungen die Rede sein.

A. Versuche mit technischem Palladiumdraht von 0·4 mm Durchmesser.

Die genaue Zusammensetzung des Drahts war nicht bekannt. Nach Angabe der Firma W. C. Heraeus kamen als wesentliche Verunreinigungen Rhodium und Platin in Betracht, daneben Spuren von Kupfer.

Die Versuche wurden mit drei verschiedenen Metallmengen ausgeführt, denen die Tabellen 1 bis 3 entsprechen. In den senkrechten Spalten sind der Barometerdruck (b) und darunter die bei den einzelnen Versuchstemperaturen gemessenen Absorptionswerte m_b (in ccm H_2 von 0^0 und 760 mm) angegeben. War die Versuchsreihe mit einer und derselben Wasserstoffüllung durchgeführt, so ist zu unterst das Ergebnis der Kontrolle hinzugefügt. Die mit a Gramm Palladium angestellten Messungen sind in der letzten Spalte auf 100 g Palladium, 760 mm Gasdruck und mg Wasserstoff umgerechnet. $\left(L = m_b \frac{100\sqrt{760}}{a\sqrt{b}} 0{\cdot}089\,87\right)$. Lagen für die gleiche Temperatur mehrere Messungen vor, so wurde der Mittelwert gebildet.

Tabelle 1.

10·06 g Palladiumdraht (technisch, 0·4 mm). (Hagenacker, S. 23—31).

Grad	$b = 760$	760	759	759	755	750	745	L (100 g Pd abs. mg H_2)
222	—	—	—	—	—	18·25 [2])	18·41	16·52
263	—	—	—	—	—	—	14·10	12·72
314	—	—	—	—	—	12·74	—	11·50
366	—	—	—	—	11·44	11·00	11·17	10·07
418	—	—	10·25	—	10·46	10·13	—	9·18
519	—	—	9·03	9·12	9·16	8·90	—	8·11
620	—	—	8·50	8·41 [1])	8·37	—	—	7·54
630	8·29	8·32	—	—	—	—	—	7·42
642	8·21	—	—	—	—	—	—	7·33
721	—	8·01	7·95	8·01	—	—	—	7·14
822	—	7·81	7·81	—	—	—	—	6·98
923	—	7·78	7·74	—	—	—	—	6·94
1024	—	(7·78)	—	—	—	—	—	(6·94)
Kontrolle	+ 0·13	— 0·45	— 0·29		— 0·19	+ 0·07		

Die Messungen der Tabelle 3 beziehen sich auf niedrige Temperaturen. Der Draht wurde zunächst bei 100° mit Wasserstoff behandelt. Der Versuch dauerte acht Tage, während der Nächte kühlte das Palla-

[1]) b = 757 mm.

[2]) b = 748 mm.

Tabelle 2.

15·20 g Palladiumdraht (technisch 0·4 mm). Hagenacker, S. 32 und 49—57.

Grad	b = 748	755	754	749	751	L (100 g Pd abs. mg H_2)
183 (S)	—	34·54!	—	—	—	20·49
222	—	—	26·35!	—	—	15·64
314	—	—	—	19·10!	—	11·38
418	—	—	—	15·20!	—	9·05
519	—	—	—	13·45!	—	8·01
620	12·47	—	—	—	12·42!	7·41
721	11·90	—	—	—	11·80!	7·06
822	11·63	—	—	—	11·58!	6·91
923	11·49	—	—	—	—	6·85
Kontrolle	— 0·22					

dium in Wasserstoff auf Zimmertemperatur ab. Die Endeinstellung war gegen geringe Druck- und Temperaturänderungen empfindlich, trotzdem ist es nicht sicher, ob der Gleichgewichtszustand für alle Schichten des Palladiums vollständig erreicht war. Da die Einstellung durch Gasaufnahme erfolgte, so ist die in der Tabelle angegebene Zahl vielleicht zu niedrig. Durch folgeweises Erhitzen im *m*-Xylol- und Anilinbad wurde dann der Wasserstoff ausgetrieben, und so die Werte für 139 und 183° durch Gasabgabe erhalten. Die Endkontrolle für alle drei Messungen ergab ein Zuviel von 0·89 ccm, gegenüber einer gesamten Wasserstofffüllung von 185·3 ccm also einen geringen Fehler[1]. Der bei 116° angestellte Versuch erforderte einen halben Tag, dann blieb das Volumen der Messbürette einige Stunden lang unverändert.

Tabelle 3.

3·584 g Palladiumdraht (technisch, 0·4 mm). Hagenacker S. 39—47.

Grad	b = 756	758	758	L (100 g Pd abs. mg H_2)
100 (S)	176·7 †	—	—	444·3
116 (S)	—	—	70·4 †	176·4
139 (S)	—	20·52*	—	51·6
183 (S)	—	8·25*	—	20·8
Kontrolle	+ 0·89			

B. Versuche mit chemisch reinem Palladiumdraht.

Für die ersten Versuchsreihen (Tabellen 4 bis 6) dienten Palladiumdrähte von 0·3—0·35 mm Durchmesser, während für die Messungen der Tabelle 7 ein nur 0·03 mm starker Draht verwendet wurde.

[1]) Aus der Kontrolle berechnet, würden die Absorptionswerte m_b um 0·89 ccm zu vergrössern sein, und es würde für 139°: $L = 53·9$
183°: $L = 23·0$.

Tabelle 4.

6·018 g Palladiumdraht (chemisch rein, 0·35 mm). Müller S. 15, 16, 61—64.

Grad	b = 764	759	728	748	L (100 g Pd abs. mg H_2)
183 (S)	17·56	—	—	—	(26·15) [1]
221 (S)	—	13·79	—	—	(20·61) [1]
317	—	—	8·36	—	12·76
419	—	—	6·61	—	10·09
520	—	—	5·81	5·90!	8·87
621	—	—	5·30	—	8·09
721	—	—	5·01	—	7·64
822	—	—	4·88	4·97!	7·45
920	—	—	4·85	—	7·40
1023	—	—	4·91	—	7·49
1123	—	—	4·91	—	7·49
Kontrolle	— 1·96	— 0·76	— 0·12		

In den folgenden Tabellen sind die Kontrollwerte der Kürze halber fortgelassen, und die Barometerstände (b) in einer Spalte vereinigt.

Tabelle 5.

11·038 g Palladiumdraht (chemisch rein, 0·3 mm). Jurisch S. 48.

Grad	b	m_b			L (Mittel)
183 (S)	753	31·33	31·45	31·61	25·63
183 (S)	749	30·93	—	31·18	—
221 (S)	743	23·27	—	23·04	19·00
221 (S)	755	23·04	—	—	—
314	755	16·93	—	—	13·84
332	755	15·99	—	—	13·07
416	755	13·03	—	—	10·65
620	755	9·97	—	—	8·15
724	755	9·39	—	—	7·68
827	755	9·02	9·05	—	7·39

Tabelle 6.

10·174 g Palladiumdraht (chemisch rein, 0·3 mm). Jurisch S. 48 u. Oehme S. 50.

Grad	b	m_b	L (Mittel)
138 (S)	753	43·61!	38·74
138 (S)	750	43·55!	—
183 (S)	763	27·85	24·57
315	752	14·63!	12·99
417	752	11.83!	10·50
821	758	8·48!	7·50
821	757	8·42!	—
1022	755	7·81	6·90
1100	758	8·11	7·16

[1]) Die Werte sind eingeklammert, weil die bei der Kontrolle gefundenen Fehler gross waren.

Der sehr dünne für die nächste Versuchsreihe benutzte Palladiumdraht wurde zerschnitten, die Stücke auf Nähnadeln gewickelt, abgezogen, und die losen Röllchen in den Quarzkolben gebracht.

Tabelle 7.

2·27 g Palladiumdraht (chemisch rein, 0·03 mm). Oehme S. 62.

Grad	b	m_b	L
137·5	746	10·18!	40·7
138	748	10·13!	40·5
417	746	2·85	11·4
417	749	2·69	10·7

Die Zusammenstellung aller gefundenen Werte für die von 100 g Metall absorbierte Wasserstoffmenge (mg) ergibt folgende Übersicht:

Tabelle 8.

	Palladiumdraht, technisch.			Palladiumdraht, chemisch rein.			
	Durchmesser mm: 0·4.			mm: 0·35	0·30	0·30	0·03
g *Pd*	10·06	15·20	3·58	6·02	11·04	10·17	2·25
Temp.	*L*	*L*	*L*	*L*	*L*	*L*	*L*
100 (*S*)	—	—	444·3	—	—	—	—
116 (*S*)	—	—	176·4	—	—	—	—
138 (*S*)	—	—	—	—	—	38·74	40·6
139 (*S*)	—	—	51·6(?)	—	—	—	—
183 (*S*)	—	20·49	20·8	(26·15)	25·63	24·57	—
221 (*S*)	—	—	—	(20·61)	19·00	—	—
222	16·52	15·64	—	—	—	—	—
263	12·72	—	—	—	—	—	—
315	11·50	11·38	—	12·76	13·84	12·99	—
366	10·07	—	—	—	—	—	—
418	9·18	9·05	—	10·09	10·65	10·50	11·0
519	8·11	8·01	—	8·87	—	—	—
620	7·54	7·41	—	8·09	8·15	—	—
721	7·14	7·06	—	7·64	7·68	—	—
822	6·98	6·91	—	7·45	7·39	7·50	—
922	6·94	6·85	—	7·40	—	—	—
1023	6·94	—	—	7·49	—	(6·9)	—
1123	—	—	—	7·49	—	(1100°) (7·2)	—

Die Werte sind so geordnet, dass alle bei der gleichen Temperatur[1]) ausgeführten Messungen in einer Horizontalreihe stehen. Man erkennt zunächst, dass bei dem technischen wie bei dem chemisch reinen Draht die für 100 g Palladiumdraht berechneten Werte (L) unabhängig sind von den in den einzelnen Versuchsreihen benutzten Drahtgewichten.

[1]) Oberhalb 300° sind geringe Differenzen zwischen den Vesuchstemperaturen durch Einsetzung eines Mittelwertes ausgeglichen worden.

Die Abweichungen unterhalb 400° sind sehr wahrscheinlich durch unvermeidliche Verschiedenheiten in den Versuchsbedingungen hervorgerufen; besonders störend wirken Temperaturdifferenzen, weil in diesem Bereiche der Einfluss die Temperatur auf die Absorption sehr gross ist.

Die Zahlen für das technische Palladium sind kleiner[1]), als die entsprechenden für das chemisch reine Metall. Die Beimengungen setzen also in diesem Falle das Absorptionsvermögen des Palladiums herab, und zwar ist die relative Löslichkeitserniedrigung umso grösser, je tiefer die Temperatur liegt (ca. 20 % bei 183° und ca. 10 % zwischen 400 und 900°).

Die Zahlen der letzten Spalte gelten für den Draht von 0·03 mm Durchmesser. Die Oberfläche dieses Drahtes, bezogen auf die gleiche Gewichtsmenge, war rund zehnmal so gross wie bei den übrigen Proben. Trotzdem sind die aufgenommenen Wasserstoffmengen hier und dort nahezu die gleichen; die Unterschiede sind nicht grösser als sonst in der Tabelle. Es folgt daraus, dass die von der Gewichtseinheit Palladiumdraht absorbierte Wasserstoffmenge unabhängig ist von der Oberfläche des Metalles. Ob dieser Satz auch für Temperaturen unterhalb 138° Gültigkeit hat, muss dahingestellt bleiben. Soweit aber die Messungen reichen, stellt sich die Wasserstoffaufnahme durch Palladiumdraht als ein echter Lösungsvorgang dar[2]). Man wird das Ergebnis dahin verallgemeinern dürfen, dass andere „kompakte" Formen des Palladiums, z. B. Palladiumblech, dasselbe Lösungsvermögen für Wasserstoff besitzen wie der Draht; Palladiummohr und -schwamm haben dagegen, wie später gezeigt werden soll, abweichende Eigenschaften.

Die über 900° angestellten Messungen sind nicht sehr zuverlässig, weil oberhalb 900° die Diffusion des Wasserstoffs durch Quarzglas störend einwirkt. Infolgedessen fallen die Absorptionswerte leicht zu hoch aus. Immerhin lassen die Zahlen erkennen, dass die Aufnahmefähigkeit des Palladiums für Wasserstoff sich zwischen 700 und 1100° nicht mehr wesentlich ändert. — Für noch höhere Temperaturen wurde als Absorptionsgefäss ein Porzellanrohr benutzt, dessen leerer Raum durch einen Porzellanstab möglichst verkleinert war. Geheizt wurde im Silundumofen, die Temperaturmessung geschah mit einem Wannerschen Pyrometer. Das gleiche Verfahren ist früher bei der Untersuchung

---

[1]) Der in Tabelle 8 mit einem Fragezeichen versehene Wert für 139° ist durch Gasabgabe aus dem bei 100° mit Wasserstoff gesättigten Draht erhalten (vgl. Tabelle 3). Vielleicht war das Gleichgewicht nicht erreicht, und ist die Zahl deshalb zu hoch.

[2]) Vgl. auch die Leitfähigkeitsmessungen an $Pd-H_2$-Legierungen. Internation. Zeitschr. f. Metallographie **3**, 46 (1912).

der Systeme Kupfer—Schwefeldioxyd[1]), Kupfer—Wasserstoff, Nickel—Wasserstoff, Eisen—Wasserstoff[2]) für Temperaturen von 1100—1600° verwendet und ausführlich beschrieben worden.

Die schon dort[3]) beobachtete, nach Erreichung des Absorptionsgleichgewichts andauernde Abnahme des Gasvolumens in der Messbürette zeigte sich bei Wasserstoff und Palladium in verstärktem Masse, doch wurde auch hier die Geschwindigkeit der Volumabnahme sehr bald konstant. In den Tabellen 9 und 10 ist sie verzeichnet als „Rückgang", ausgedrückt in ccm für 5 Minuten. Die Tabellen lassen erkennen, dass Rückgang und Verluste bei der Kontrolle mit steigender Temperatur sehr schnell wachsen. Es scheint, als ob eine verhältnismässig rasch verlaufende Reaktion zwischen Wasserstoff und Porzellan durch das Palladium vermittelt wird; Diffusionserscheinungen kommen für die Erklärung nur in untergeordnetem Masse in Betracht, weil unter gleichen Bedingungen Porzellanrohre für sich oder bei Gegenwart von Nickel, Eisen oder Kupfer nicht annähernd so grosse Wasserstoffverluste zeigen[3]). Vielleicht steht der grauschwarze Anflug, der sich im Innern des Porzellanrohres während der Palladium—Wasserstoffversuche bildete, mit den Gasverlusten in ursächlichem Zusammenhang. Die Werte für „frei + absorbiert" sind wegen der Veränderlichkeit der Büretteneinstellungen stets durch Abpumpen bestimmt; da während des Pumpens sicher noch ein kleiner Teil Wasserstoff verschwindet, so sind die Zahlen und die daraus abgeleiteten Absorptionswerte wahrscheinlich alle etwas zu klein.

Tabelle 9.

11·73 g Palladium regulus (aus chemisch reinem Draht).

Krumbhaar, S. 41 u. 64.

Versuchsdauer Min.	Druck	Temp.	frei + abs.	frei	abs.	Rückgang	Kontrolle	L
15	743	1200	16·08	7·83	8·25	0·07	— 1·73	6·40
15	743	1300	15·62	7·55	8·07	0·33	— 0·97	6·27
15	743	1400	15·18	7·31	7·87	0·80	— 2·42	6·10
15	755	1500	14·51	7·25	7·26	1·67	— 5·29	
15	743	1500	15·76	7·13	8·63	4·10	— 10·44	6·17
20	743	1500	15·91	7·13	8·78	4·00	— 13·68	
15	743	1600	11·54	6·95	4·59	4·10	13·01	3·56

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 283 (1910); vgl. auch **82**, 257 (1913).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 591 (1911).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 601, 608 (1911); **74**, 291, 297 (1910); **82**, 263 (1913); nur beim flüssigen Kupfer und Schwefeldioxyd kamen ähnlich grosse Gasverluste vor.

Tabelle 10.

12·08 g Palladiumdraht (chemisch rein, 0·5 mm).

Bergner, S. 28.

Versuchsdauer Min.	Druck	Temp.	frei + abs.	frei	abs.	Rückgang	Kontrolle	L
20	758	1400	24·41	15·38	9·03	0·17	— 1·41	6·72
12	758	1600	17·27	11·89	4·38	3·6	— 19·72	3·26

Die Zahlen für L liegen von 1200 bis 1500° alle zwischen 6·1 und 6·7 mg H_2. Die Differenz ist nicht grösser als der wahrscheinliche Versuchsfehler. Der Mittelwert 6·4 bleibt etwa 12°/₀ unter den Absorptionszahlen für 1000 und 1100° (Tabelle 8). Das gleichartige Verhalten des Metallregulus (Tabelle 9) und des Drahtes (Tabelle 10) bei 1400° bildet einen weitern Beweis für die Unabhängigkeit der Absorption von der relativen Oberfläche.

Die letzten Horizontalreihen der Tabellen 9 und 10 beziehen sich auf flüssiges Palladium. Aus den beiden von zwei verschiedenen Beobachtern gemessenen Absorptionswerten bei 1600° folgt übereinstimmend, dass das Aufnahmevermögen des Palladiums für Wasserstoff beim Übergang des Metalles von dem festen in den flüssigen Zustand kleiner wird. Auch der Verlauf des Versuches liess das unzweideutig erkennen: nachdem der Wasserstoff bei 1400° in das vorher evakuierte Porzellanrohr eingelassen war, nahm das Gasvolumen in der Messbürette bei höherem Erhitzen dem „Rückgang" entsprechend zunächst ab. Sobald das Wannerpyrometer 1550°, die Schmelztemperatur des Palladiums, anzeigte, dehnte sich das Volumen plötzlich aus. Nach kurzer Zeit trat wieder der gewöhnliche Rückgang ein und hielt bis zum Schluss des Versuchs an.

Bis jetzt ist das Palladium das einzige bekannte gasabsorbierende Metall, das beim Schmelzpunkt in flüssigem Zustande weniger Gas absorbiert als im festen, die übrigen Metalle und Gase zeigen das entgegengesetzte Verhalten. ($Cu—H_2$, $Ni—H_2$, $Fe—H_2$, $Cu—SO_2$, $Ag—O_2$.) Die Sonderstellung des Palladiums bedingt, dass das in einer Wasserstoffatmosphäre erstarrende Metall nicht spratzt. Beim Schmelzen von Palladium in einer reduzierenden Knallgasflamme muss ein zwar gashaltiges, aber dichtes Metall entstehen. Die verschiedenen in dieser Arbeit benutzten Palladiumdrahtproben waren niemals gasfrei; beim Erhitzen im Vakuum gaben beispielsweise

10 g technischer Draht	0·7 ccm
11 g chemisch reiner Draht	2·0 ccm

Gas ab. Vermutlich bestand dieses Gas hauptsächlich aus Wasserstoff, den das Metall vor dem Auswalzen und Ausziehen zu Draht beim Schmelzprozess aufgenommen hatte[1]).

Nach den nun vorliegenden Daten sind die Kurven der Fig. 1 gezeichnet. Als Abszissen sind die Temperaturen eingetragen, als Ordinaten die von 100 g Palladium gelösten mg Wasserstoff. Die obere Kurve (I) gilt für den chemisch reinen Draht, die untere (II) für den technischen Draht; zugrunde gelegt sind die Mittelwerte der Tabellen 8 bis 10. Für das chemisch reine Palladium seien auch die Zahlen gegeben:

Tabelle 11.

Temp.	138	183	221	315	418	519	620°
L	39·6	25·1	19·0	13·2	10·4	8·9	8·1
Temp.	721	822	922	1022	1123	1200—1500°	
L	7·7	7·45	7·4	7·3	7·3	6·4 (Mittel)	
Temp.	1600°						
L	3·4 (*Pd* flüssig)						

Um auch den Wert für 100° graphisch darzustellen, sind auf der linken Seite der Kurventafel die Zahlen für den technischen Draht nochmals gezeichnet; die Ordinaten sind dabei 20 mal kleiner gewählt, als bei den andern Kurven.

Die Kurven zeigen, dass die Löslichkeit des Wasserstoffs in Palladiumdraht oberhalb 100° mit fallender Temperatur zunächst sehr rasch, dann immer langsamer abnimmt, die punktierte Linie zwischen 1200 und 1500° soll andeuten, dass hier die gemessenen Werte etwas unsicher sind, jedenfalls verläuft die Linie von 900—1500° mit einer sehr geringen Neigung gegen die Temperaturachse. Von der Kurve für das flüssige Metall ist nur ein Punkt bestimmt, ihre Richtung ist unbekannt.

Das Palladium steht nach der Grössenordnung der Absorptionswerte und der Gestalt seiner Temperaturabsorptionskurve dem Tantal[2])

---

[1]) In einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre spratzt das erstarrende Palladium Deville u. Debray, Lieb. Ann. **104**, 228 (1857), wahrscheinlich liegt der Fall ebenso wie bei Silber und Sauerstoff. Die experimentelle Prüfung ist geplant.

[2]) Sieverts u. Bergner, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2394 (1911); über den Vergleich mit andern Metallen s. Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 708 (1910) Fig. 192 und Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 597 (1911) Fig. 1. Zwischen 0 und 100° verläuft die *Pd*-Drahtkurve wahrscheinlich ähnlich, wie die Kurven für Palladiummohr und -schwamm (Fig. 4 dieser Arbeit). Damit wäre eine weitere Analogie zu Tantal—Wasserstoff gegeben.

am nächsten. Unter den wasserstofflösenden Metallen sind es die einzigen, deren Absorptionsvermögen für Wasserstoff mit steigender Temperatur abnimmt.

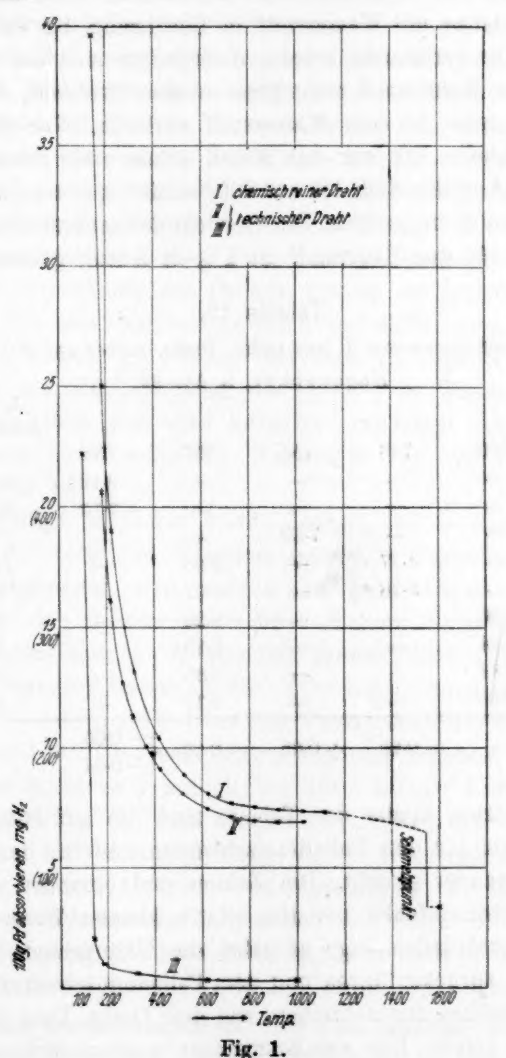


Fig. 1.

II. Das Absorptionsvermögen von Palladiumschwamm und -mohr für Wasserstoff von Atmosphärendruck.

Die zuerst untersuchte Probe, Schwamm I, war aus dem früher benutzten technischen Palladiumdraht gewonnen worden. Die salpeter-

saure Lösung des Drahtes wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, und das Metall nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch ameisensaures Natrium gefällt. Der so erhaltene Palladiummohr blieb im Apparat bei etwa 250° so lange mit Wasserstoff in Berührung, bis kein Gas durch Reduktion mehr verbraucht wurde, doch zeigte sich bei weiterem Erhitzen, dass der Mohr noch nicht ganz sauerstofffrei war, denn bei etwa 600° gingen noch 1·5 ccm Wasserstoff verloren. Vor den folgenden Messungen (Tabelle 12) war das Metall schon viele Stunden lang auf 500—600° und schliesslich bis auf 700° erhitzt gewesen, also in Palladiumschwamm übergegangen. Das Gewicht des sauerstoffhaltigen Mohrs betrug 3·74 g, für den Sauerstoff ist 1% in Abzug gebracht[1]).

Tabelle 12.

3·71 g Palladiumschwamm I (aus techn. Draht, vorher auf 700° erhitzt).

Hagenacker, S. 33—39.

						L Schwamm	L Draht
	b = 750	748	754	757	755	—	—
183° (S)	—	—	—	—	9·19	22·3	20·6
218 (S)	—	—	—	—	7·12	17·3	—
222	—	—	7·30	—	—	17·7	15·6
314	—	4·77	—	4·96	—	11·9	11·4
418	—	3·78	—	3·92	—	9·38	9·12
519	3·20	—	—	3·26	—	7·86	8·06
620	2·94	—	—	2·99	—	7·22	7·47
721	2·83	—	—	2·85	—	6·92	7·10
822	2·66	—	—	2·77	—	6·61	6·90
Kontrolle	—	— 0·23	+ 0·05	— 0·03	{— 0·05 {— 0·04	—	—

In der letzten Spalte der Tabelle sind die auf 100 g Metall berechneten Werte für den Palladiumschwamm und für den technischen Draht nebeneinander gestellt. Die Zahlen sind einander sehr ähnlich, und da Beobachtungsfehler bei den relativ kleinen Wasserstoffmengen stark ins Gewicht fallen, läge es nahe, die Unterschiede lediglich auf Versuchsfehler zurückzuführen und dem Palladiumschwamm das gleiche Absorptionsvermögen zuzuschreiben, wie dem Draht. Dass diese Schlussfolgerung auf keinen Fall verallgemeinert werden darf, beweisen die folgenden Versuche. Es ist bekannt, dass die als „Mohr“ oder „Schwarz“ gefällten Platinmetalle beim Glühen heller und metallischer aussehend werden, sie gehen in „Schwamm“ über und erfahren dabei eine teil-

[1]) Die Wägung des Quarzkolbens mit und ohne Palladium nach Abschluss der Versuchsreihe ergab 3·67 g *Pd*.

weise Änderung ihrer Eigenschaften. So verliert Platinmohr nach dem Glühen seine Fähigkeit, Sauerstoff bei Zimmertemperatur aus der Luft aufzunehmen und auf andere Stoffe zu übertragen. Es war deshalb von vornherein wahrscheinlich, dass Palladiummohr dem Wasserstoff gegenüber sich wesentlich anders verhalten würde, wie der geglühte Schwamm der Tabelle 12. Deshalb wurden neue Proben Palladiummohr aus reinem Metall hergestellt, bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet, und nun — ohne vorher höher erhitzt zu sein — auf ihr Absorptionsvermögen für Wasserstoff bei immer steigenden Versuchstemperaturen geprüft. Waren schliesslich die Beobachtungen bis 600 und 1000° ausgedehnt, so wurden nochmals bei tiefern Temperaturen Messungen angestellt.

Über die Herstellung des Palladiummohrs ist folgendes zu sagen: die mit ameisensaurem Natrium gefällten und abfiltrierten Niederschläge wurden in ein U-Rohr gefüllt und bei 100° so lange Wasserstoff darüber geleitet, bis sich am Ende des Rohrs kein Wasser mehr zeigte. Beim Umfüllen liess sich eine teilweise Oxydation des Metalls nicht vermeiden, auch nicht, wenn der Wasserstoff vor dem Erkalten durch Stickstoff ersetzt war[1]).

Die endgültige Reduktion wurde deshalb erst in dem Absorptionsapparat bei 100° vollzogen. Nachdem mehrfach Wasserstoff eingelassen und wieder abgepumpt war, wurden sehr bald übereinstimmende Absorptionswerte und richtige Kontrollen erhalten. Trotzdem war der so vorbereitete Palladiummohr nicht völlig sauerstofffrei, denn im weitern Verlaufe der Versuche traten bei etwa 400° noch einmal geringe Wasserstoffverluste (1—2 ccm) auf[2]). Über den Wassergehalt des Mohrs nach der Reduktion bei 100° lässt sich nichts Genaues angeben, nach Mond, Ramsay und Shields[3]) enthält bei 100° an der Luft getrockneter Palladiummohr 0·7% H_2O; da die Erwärmung bei den folgenden Versuchen teilweise im Vakuum geschah, lag der Wassergehalt wahrscheinlich schon zu Anfang niedriger und verminderte sich mit der Steigerung der Versuchstemperatur allmählich auf Null. Die Absorptionen erfolgten bei dem ungeglühten Palladiummohr auch bei niedrigen Temperaturen sehr rasch; durch das Glühen wurde die Geschwindigkeit der

[1]) Auch nach dem Erhitzen auf 420° nahm das Palladium noch Sauerstoff auf, wie eine zufällige Beobachtung ergab, als Mohr *a* vor der ersten Überschreitung dieser Versuchstemperatur aus dem gläsernen Absorptionsgefäss in den Quarzkolben umgefüllt wurde.

[2]) Möglicherweise entstammt dieser Wasserstoffverlust einer spurenweisen Verunreinigung durch ein fremdes Metalloxyd.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 109 (1898); vgl. auch Paal u. Amberger, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1388 (1905).

Wasserstoffaufnahme sehr beeinträchtigt, so dass Messungen unterhalb 180° mit dem geglühten Palladium nicht gemacht wurden[1]). Bei höhern Temperaturen stellte sich das Gleichgewicht hinreichend schnell ein, oberhalb 600° momentan.

In den Tabellen 13 und 14 sind alle Werte auf 100 g Palladium und 760 mm Wasserstoffdruck[2]) umgerechnet. In beiden Versuchsreihen erhält man durch Division mit 4 sehr annähernd die tatsächlich gemessenen Absorptionswerte in ccm Wasserstoff, sie liegen zwischen 136 und 1·7 ccm. Bei den kleinen Zahlen (Versuchstemperaturen oberhalb 500°) bewirkt also ein Beobachtungsfehler von 0·1 ccm einen Fehler von 5—6% im Endergebnis. Der Umrechnung zugrunde gelegt sind die vor der Einfällung in das Absorptionsgefäss bestimmten Palladiummohrgewichte; auf reines Palladium berechnet, würden die Absorptionszahlen einige Prozente höher sein. Die Ausrufungszeichen hinter den Zahlen haben die auf auf S. 106 erwähnte Bedeutung.

Tabelle 13.

2·357 g Palladiummohr *a* [aus gereinigtem Metall][3]).

Müller, S. 18, 19, 64—70.

mg H_2 von 100 g Palladium absorbiert:

									Draht
100°	(*S*)	426°!	—	—	—	—	—	—	—
		425	—	—	—	—	—	—	—
		434!	—	—	—	—	—	—	—
139	(*S*)	—	—	—	—	—	—	> 61·2	39·6
183	(*S*)	49·5!	—	—	—	—	—	38·4	25·1
221	(*S*)	42·6!	—	—	—	—	—	24·5!	19·0
279		29·5!	—	—	19·8	—	—	—	14·7
317		—	—	—	16·6	—	—	—	13·2
354		[22·7][4])	—	—	—	—	—	—	—
368		—	—	—	13·7	—	—	—	12·5
439		[21·2][4]) {dann bis 600° 6 Std. erhitzt}	13·25! {dann bis 950° in N_2 erhitzt}	—	10·9	11·0	{11·0 / 10·4!	—	10·0

[1]) Der Endwert 61·2 für 139° in Tabelle 13 war nach 6 Stunden erreicht, doch war die Absorption noch nicht beendet.

[2]) Für 100° durch graphische Extrapolation aus den Druckversuchen, für alle übrigen Temperaturen durch Multiplikation der bei dem Luftdruck *b* gemessenen Zahlen mit $\sqrt{\frac{760}{b}}$.

[3]) Technischer Draht wurde aufgelöst, das Palladium als $Pd(NH_3)_2Cl_2$ gefällt, geglüht, wieder gelöst und mit Natriumformiat gefällt.

[4]) In den ersten Versuchen bei 354 und 420° ergaben die Kontrollen 0·4 und 1·7 ccm Wasserstoffverlust.

Tabelle 13 (Fortsetzung).

								Draht
520	—	—	—	9·2	—	—	—	8·9
620	—	—	8·44	8·1	—	—	—	8·1
822	—	—	7·4	7·2	7·2	7·6	—	7·4
922	—	—	—	7·3	—	—	—	7·4
942	—	—	7·10	—	—	—	—	7·4
998	—	—	—	7·2	—	—	—	(7·4)

Tabelle 14.

2·262 g Palladiummohr *b* (aus chemisch reinem Draht).

Müller, S. 20—22, 70—74.

mg H_2 von 100 g Palladium absorbiert:

					Draht
100° (*S*)	542!	—	—	—	—
139 (*S*)	58·1!	—	—	—	39·6
221 (*S*)	27·7!	—	—	18·5	19·0
317	—	—	15·4	12·1	12·8
450	[15·1][1]	11·1	9·6	8·9	9·8
520	—	10·1	8·7	7·8	8·9
620	—	9·1	8·1	7·1	8·1
721	—	—	7·1	6·7	7·6
822	—	—	7·5	6·8	7·4
922	—	—	7·8	6·7	7·4
1022	—	—	[8·6]	6·8	(7·5)
1122	—	—	—	6·8	—

Die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche ergibt sich, wenn man die senkrechten Spalten von oben nach unten und nacheinander von links nach rechts liest. Die in einer Horizontalreihe nebeneinander stehenden Messungen zeigen also den Einfluss der dazwischenliegenden Erhitzungen auf das Absorptionsvermögen des Mohrs bei einer bestimmten Versuchstemperatur. In der letzten Spalte sind zum Vergleich die Absorptionszahlen für den reinen Draht angeführt. Fig. 2 stellt die Ergebnisse graphisch dar; die Temperaturen sind wieder als Abszissen, die zugehörigen Werte von L als Ordinaten gezeichnet[2]. Dabei sind die Anfangswerte und die Endwerte von Mohr *a* zu je einer Kurve vereinigt, ebenso die Anfangswerte von Mohr *b*, die Kurve der Endwerte von Mohr *b* würde, soweit sie bestimmt ist (220—1120°), unmittelbar unter der Kurve für den chemisch reinen Draht liegen und ist deshalb fortgelassen. Aus den Tabellen und Kurven folgt, dass die Aufnahmefähigkeit des ungeglühten Palladiummohrs für Wasserstoff in dem Tem-

[1]) Wasserstoffverlust bei der Kontrolle: 1·8 ccm.

[2]) Infolge eines Versehens sind in Fig. 2 die Ordinaten oberhalb der mit 30 bezeichneten Horizontalen um 3·3 mm zu lang.

peraturgebiet 140—440° erheblich grösser ist, als das des gleichen Gewichts Palladiumdraht; durch höheres Erhitzen aber wird das Absorptionsvermögen des Mohrs herabgesetzt und nähert sich dem des Drahtes, bei 620° ist ein Einfluss der Vorbehandlung noch eben erkennbar, bei höhereren Temperaturen fallen die Anfangs- und Endwerte mit den Zahlen für den Draht so nahe zusammen, dass die Unterschiede wahrscheinlich nur auf Ungenauigkeiten in den Messungen zurückzuführen sind[1]). Die Endwerte bei tiefern Temperaturen (bis 220° abwärts) stimmen für Mohr *b* mit denen des Drahtes überein, bei Mohr *a* bleiben sie von 139 bis 439° erheblich höher, und es muss dahingestellt bleiben, ob sie durch noch längeres Glühen weiter herabgesetzt worden wären. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Palladiumschwamm (S. 116, Tabelle 12). Die Abnahme des Absorptionsvermögens geschieht nicht sprungweise, sondern allmählich; vermutlich ist der Vorgang von der anfänglichen Beschaffenheit des Palladiummohrs, sowie von dem Grade und der Dauer der Erhitzung abhängig. Eingehendere Untersuchungen darüber fehlen noch, doch lässt sich aus den Zahlen schliessen, dass man das Palladium mindestens bis 400° erhitzen muss, um seine Eigenschaften mit merkbarer Geschwindigkeit zu verändern.

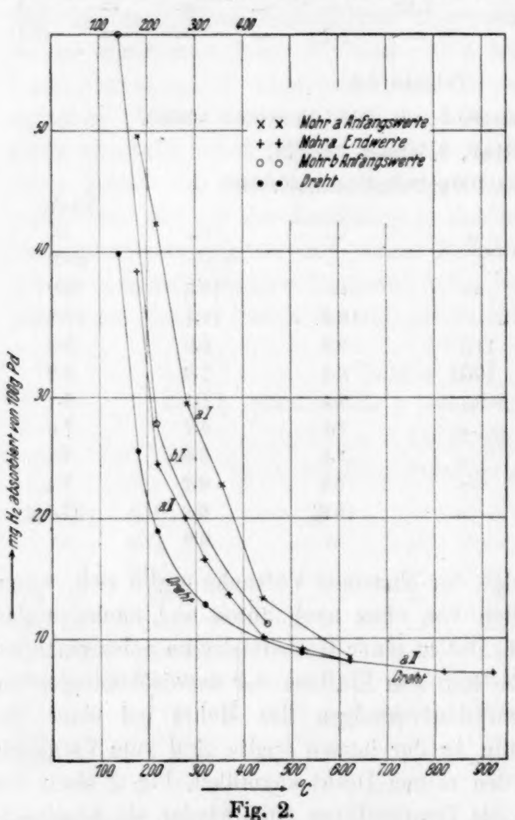


Fig. 2.

[1]) Den Differenzen zwischen den Werten von 450—1022° in den letzten drei Spalten der Tabelle 14 liegen Messungsunterschiede von nur 0·1—0·3 ccm H_2 zugrunde. Auch darf nicht übersehen werden, dass die Zahlen für 100 g Palladiummohr berechnet sind, und dass die Endzahlen für 100 g des von Sauerstoff und H_2O völlig befreiten Metalls etwas höher liegen würden.

Für die Grösse des Absorptionsvermögens eines Palladiummohrs kommen aber ausser der Erhitzung noch andere, bisher noch nicht aufgeklärte Faktoren in Betracht, vor allem die Art der Darstellung. Palladiummohr *a* und *b* waren zwar nach der gleichen Vorschrift hergestellt, doch ohne peinlich die gleichen Bedingungen der Konzentration, Temperatur usw. innezuhalten. Die ungeglühten Proben absorbierten sehr verschiedene Wasserstoffmengen, und die Absorptionsfähigkeit von *b* nahm beim Erhitzen viel schneller ab, als die von Mohr *a*.

Eine dritte Probe Palladiummohr (*c*) war auf dieselbe Art gefällt wie *a* und *b* und wurde nach dem Trocknen im Exsikkator im Absorptionsgefäss bei 100° mit gemessenen Wasserstoffmengen behandelt. Aus der Menge des verbrauchten Wasserstoffs ergab sich der ursprüngliche Sauerstoffgehalt des Mohrs zu 0·72 %[1]). Die nun folgenden Absorptionsversuche gaben sämtlich sehr gute Kontrollen, Wasserstoffverluste traten nicht mehr auf. Die Messungen an Mohr *c* geschahen mit 0·500 g Substanz bei einem Barometerstand von 758—761 mm. Zwei Versuche beziehen sich auf Temperaturen unter 100° (0 und 80°); die Einstellungen erfolgten auch hier innerhalb von 10—20 Minuten, doch musste man bei der Kontrolle, um den Wasserstoff abzupumpen, das Absorptionsgefäss auf 100° erhitzen. Die auf 100 g Mohr umgerechneten Absorptionszahlen sind in Tabelle 15 mit den Anfangswerten von Mohr *a* und *b* zusammengestellt.

Tabelle 15.

0·50 g Palladiummohr *c* (aus chemisch reinem Draht).

Bergner, S. 29 u. 30.

100 g *Pd* lösen mg H_2.

Mohr	*a*	*b*	c	techn. Draht
0°	—	—	601	—
80	—	—	512	—
100	430	542	502	444
138	—	58·1	231	(39·6)
183	49·5	—	62	20·6
221	42·6	27·7	—	16·1

[1]) Vielleicht ist das angedeutete Verfahren das genaueste, um den Sauerstoffgehalt eines Palladiummohrs quantitativ festzustellen. Man bringt den Mohr in einen Glaskolben, der mit einer Messbürette und einer Töplerschen Pumpe in dichter Verbindung steht; evakuiert den auf konstante Temperatur (100 oder besser 183° in Anilindampf) erwärmten Kolben, lässt ein gemessenes Wasserstoffvolumen eintreten, pumpt vollständig ab und stellt durch Messung des abgepumpten Wasserstoffs den Gasverlust fest. [1 ccm (reduz.) H_2-Verlust ist gleich 0·714 mg O_2.] Der Vorgang wird wiederholt, bis kein Wasserstoff mehr verloren geht. — Auf diese

Die Kurven *a*, *b*, *c* der Fig. 3 stellen die Ergebnisse der Tabelle 15 dar, die Kurve *d* bezieht sich auf den technischen Draht (Tabelle 8). Zwar zeigen die einzelnen Absorptionswerte der drei Palladiummohre sehr erhebliche Abweichungen, doch ist der Verlauf der Kurven im ganzen ähnlich; charakteristisch ist insbesondere der steile Abfall jenseits von 100°, der sich beim Draht wiederfindet. In diesem Gebiet liegen auch die grössten Unterschiede, so absorbiert bei 138° Mohr *c* viermal soviel Wasserstoff wie Mohr *b*.

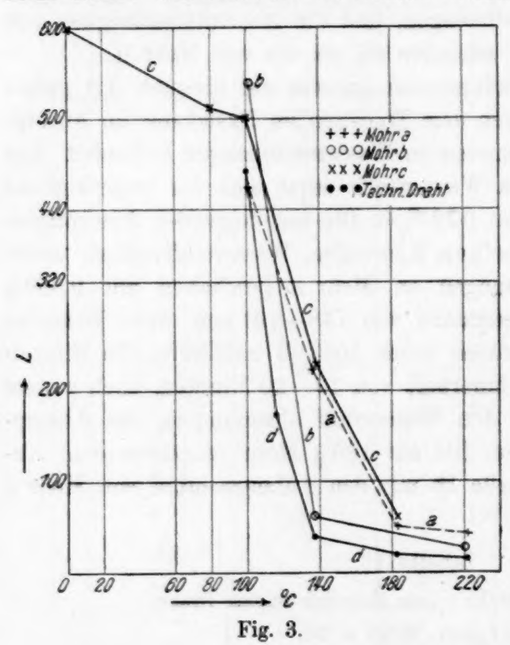


Fig. 3.

Während für Temperaturen oberhalb 250° brauchbare Zahlen für die Absorption von Wasserstoff durch Palladium in der Literatur[1]) nicht vorhanden sind, gibt es für das Intervall von 0—250° eine Reihe von wertvollen und zuverlässigen Angaben. Sie finden sich mit wenigen Ausnahmen in der ausgezeichneten Arbeit von C. Hoitsema[2]) über „Palladium und Wasserstoff". Hoitsema hat zwar Kurven der Absorption von Wasserstoff unter Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der Temperatur nicht gezeichnet, aber sie lassen sich aus seinen Tabellen konstruieren[2]). Das ist in Fig. 4 geschehen, als Ordinaten sind diesmal nach Hoitsema die von einem g-Atom (106·7 g) Palladium absorbierten g-Atome (*g*)

Weise liesse sich z. B. analytisch beweisen, ob ein zum „Dehydrieren" benutzter Palladiummohr sauerstofffrei ist [vgl. Wiegand, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 489 (1912)].

[1]) Qualitative Angaben finden sich bei Graham, Lieb. Ann., Suppl. **6**, 284 (1868) u. **150**, 350 (1869); Dewars Versuche bei 400 und 500° beziehen sich auf sehr hohe Drucke [Chem. Zentralbl. 1898, I, 90 und Chem. News **76**, 274 (1897)]. Die Angabe Dewars, es sei bekannt, dass Wasserstoff von Atmosphärendruck oberhalb 145° von Palladium nicht mehr absorbiert werde, beruht wohl auf einem Irrtum. — Auf die Zahlen von G. N. St. Schmidt [Ann. d. Phys. [4] **13**, 747 (1904)] für ein Palladiumrohr von 0·4 mm Wandstärke, 140—240° und 200—600 mm *Hg*-Druck sei hier der Vollständigkeit halber hingewiesen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 1 (1895).

Wasserstoff gewählt, die Teilung auf der rechten Seite gibt den Massstab für die Ablesung in mg H_2 auf 100 g Palladium. Hoitsema untersuchte:

1. einen mit Kaliumformiat aus essigsaurer Lösung gefällten und bei 100° mit Wasserstoff vorbehandelten Palladiummohr, der in jeder Versuchsreihe bis 200° erhitzt wurde. Ihm entspricht die Kurve 1. (Hoitsema, loc. cit. S. 16—19);

2. einen dunkelgrauen Palladiumschwamm von Trommsdorf, „wahrscheinlich durch Glühen erhalten"; vor den Versuchen war er auf 240° erhitzt. Die von Roozeboom durchgeführten Messungen sind in Kurve 2 aufgezeichnet. (Hoitsema, S. 23);

3. einen heller grauen Palladiumschwamm von Trommsdorf. Die ebenfalls von Roozeboom stammenden Zahlen geben Kurve 3. (Hoitsema, S. 25);

4. Palladiumblatt von 0·01 mm Dicke von Heraeus. Hier ist nur eine Messung bei 100° zu verwerten. [Punkt B][1]). (Hoitsema, S. 22).

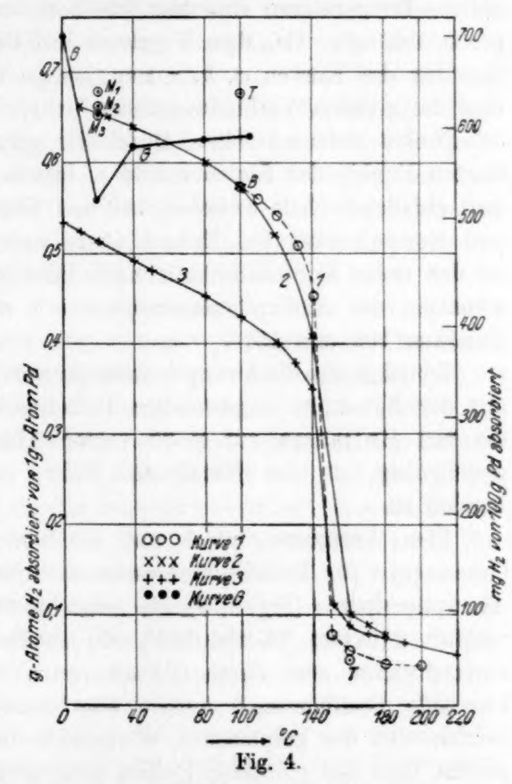


Fig. 4.

Ferner sind in die Figur eingezeichnet die von Mond, Ramsay und Shields[2]) bei Zimmertemperatur gefundenen Absorptionswerte für Palladiummohr, -schwamm und -folie. Sie sind als M_1, M_2 und M_3 bei 20° eingetragen. Die mit T bezeichneten Punkte entstammen der Arbeit von Troost und Hautefeuille[3]) (100 und 160° für Palladiumdraht). Endlich sind die passend umgerechneten Werte der kürz-

---

[1]) Fällt zusammen mit den 100°-Punkten von Kurve 1 und 2.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 109 (1898). Über Palladiummohr vgl. auch Paal und Amberger, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1394 (1905).

[3]) Ann. Chim. Phys. [5] **2**, 282f (1874), ein dritter Punkt würde bei 137° auf die Kurve 1 fallen.

lich erschienenen Arbeit von Gutbier, Gebhardt und Ottenstein[1]) zu der Kurve *G* vereinigt.

Die Kurven 1, 2 und 3 der Fig. 4 sind in ihrem Verlauf unter sich und denen der Fig. 3 ähnlich; die absoluten Werte der Absorption für gleiche Temperaturen sind hier wie dort von der Natur der Palladiumprobe abhängig. Bei dem Vergleich mit Fig. 3 ist zu berücksichtigen, dass für die Kurven *a*, *b*, *c* nur wenige Punkte bestimmt sind, und dass die geraden Verbindungslinien lediglich die Zusammengehörigkeit der Punkte andeuten sollen. Durch die gemessenen, in der Fig. 3 markierten Punkte der Linien *a* und *c*, lassen sich Kurven ziehen, deren steil abfallende Teile zwischen 140 und 160° liegen, wie bei Hoitsema und Roozeboom; bei Mohr *b* aber, und nochmehr bei dem Draht ist der steile Kurvenabschnitt nach links verschoben, und die rasche Abnahme des Absorptionsvermögens mit steigender Temperatur liegt zwischen 100 und 137°.

Trotzdem also die Absorptionstemperatur (L, t)-Kurven „einigermassen mit der Natur des angewandten Palladiums variieren", haben sie alle die von Hoitsema auf S. 35 seiner Abhandlung skizzierte Gestalt, gleichgültig, ob das Metall als Mohr, Schwamm oder Draht vorhanden ist.

Eine Ausnahme bildet nur die von Gutbier, Gebhard und Ottenstein für Palladiumschwamm zwischen 0 und 105° gezeichnete Absorptionskurve (Fig. 4, *G*), sie zeigt bei 20° ein tiefes Minimum und verläuft zwischen 40 und 105° sehr annähernd horizontal. Der Palladiumschwamm war durch Glühen von $(NH_4)_2PdCl_4$ erhalten worden. Für jede Bestimmung[2]) musste eine neue Substanzmenge verwendet werden. Bei der graphischen Wiedergabe der Messungen wird vorausgesetzt, dass den einzelnen Proben unter gleichen Bedingungen gleiches Absorptionsvermögen für Wasserstoff zukam. Wie schwer es ist, dieser Bedingung auch bei scheinbar gleichartiger Darstellung des Palladiums zu genügen, ist soeben gezeigt worden; es ist nicht einmal sicher, ob Proben, die ein und demselben Präparat entnommen sind, sich immer gleich verhalten. So scheint der abweichende Verlauf der Kurve *G* erklärlich zu sein[3]).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1455 (1913).

[2]) Auf die Schwierigkeit, nach der Kohlendioxydmethode besonders oberhalb 20° genaue Gleichgewichtswerte zu erhalten, haben die Verfasser selbst hingewiesen (l. c. S. 1455 f.).

[3]) Messungen unter 0° sind nur wenige veröffentlicht: vgl. Paal und Amberger, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1394 (1905) und die daselbst zitierte Literatur.

Über die Bedingungen, welche die Aufnahmefähigkeit eines ungeglühten Palladiummohrs für Wasserstoff bestimmen, lässt sich zurzeit nichts sicheres sagen[1]). Durch Erhitzen sintert das Metall, seine Oberfläche wird verkleinert und, sofern Adsorption im Spiele ist, wird dadurch sein Aufnahmevermögen für Wasserstoff verringert. Der beim Erhitzen allmählich stattfindende Übergang vom „Mohr" (oder „Schwarz") zum „Schwamm" bedeutet aber wahrscheinlich auch eine Verwandlung des Palladiums von der amorphen in die kristallinische, für alle Temperaturen unter 1550° beständigere Form[2]). Damit wäre — soweit homogene Löslichkeit in Frage kommt — wiederum ein Rückgang der Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff verbunden. Sind diese Betrachtungen zutreffend, so muss das Absorptionsvermögen eines Palladiummohrs umso grösser sein, je grösser seine relative Oberfläche, d. h. je feiner verteilt er ist, oder je vollständiger er aus der amorphen Form besteht, vielleicht ist beides von Einfluss[3]). Das kompakte, kristallinische Metall (Draht, Blech usw.) nimmt den Wasserstoff nur in homogener Lösung auf und zeigt dabei, soweit die Messungen reichen (137—1500°), bestimmte, und zwar die niedrigsten Absorptionswerte. Bei der Besprechung der Druckversuche im 2. Teil dieser Arbeit wird auf diese Dinge zurückzukommen sein. Hier sei nur noch daran erinnert, dass die Metallmohre wohl niemals als einheitliche Substanzen aufzufassen sind. Ein Platinmohr z. B., dem der Sauerstoff ohne wesentliche Temperaturerhöhung (etwa durch Ameisensäure) entzogen wird, nimmt später an der Luft immer wieder die gleiche Menge Sauerstoff auf[4]). Da bei dem

---

Je eine Messung bei —21 und —50° teilen Gutbier, Gebhardt und Ottenstein (loc. cit.) mit, danach wächst die aufgenommene Wasserstoffmenge zwischen 0 und —50° um 4%. Die Zahlen für 0 und —21° unterscheiden sich nur um 0·8%. Eine Arbeit über die Absorption bei niedrigen Drucken und tiefen Temperaturen von S. Valentiner findet sich in den Ber. d. d. physik. Ges. **13,** 1003 (1911).

[1]) Die Arbeiten von Paal und Amberger [Ber. d. d. chem. Ges. **38,** 1394 (1905)] und von Paal und Gerum, Ber. d. d. chem. Ges. **41,** 818 (1908) enthalten einiges Material zu dieser Frage. Besonders auffallend ist das sehr hohe Absorptionsvermögen des in Wasser suspendierten Palladiummohrs [Ber. d. d. chem. Ges. **41,** 818 (1908)].

[2]) Vgl. Frank Müller, Zur Kenntnis der Absorption von Gasen durch Metalle, Leipziger Dissert. 1911, S. 27 u. 28. Auf die Arbeiten von Andrew und Holt, Proc. Roy. Soc. **A, 89,** 170 (1913) und von F. Halla, Zeitschr. f. physik. Chemie **86,** 496 (1914) werde ich später kurz zurückkommen.

[3]) Das sehr hohe Absorptionsvermögen des kolloiden Palladiums könnte durch beide Faktoren erklärt werden. [Paal u. Gerum, Ber. d. d. chem. Ges. **41,** 805 u. 818 (1908)].

[4]) Döbereiner, Lieb. Ann. **14,** 10 (1835) und E. Peters, Studien über Katalyse, Inaug. Dissertation Leipzig 1913, S. 49.

Vorgange Platinoxydul(hydrat)[1]) entsteht, so folgt daraus, dass nur ein ganz bestimmter, aber von Präparat zu Präparat verschiedener Anteil des Platinmohrs zur Autoxydation befähigt ist, bei dem Rest ist die Geschwindigkeit der Autoxydation praktisch Null. Wahrscheinlich liegen die Dinge beim Palladiummohr und -schwamm ähnlich: doch sind die Bestandteile nicht nur durch die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme unterschieden, sondern auch durch ihr Absorptionsvermögen, d. h. durch die Konzentration des unter gleichen äusseren Bedingungen im Gleichgewicht aufgenommenen Wasserstoffs.

Zusammenfassung.

1. Wasserstoff erhält durch Ionisation mit Röntgen- oder Radiumstrahlen nicht die Fähigkeit, bei Zimmertemperatur durch ein sehr dünnes Palladiumblech zu diffundieren.

2. Die Absorption von Wasserstoff unter Atmosphärendruck durch Palladiumdraht von verschiedener Stärke und Reinheit wurde zwischen 100 und 1500° gemessen. Die Absorption nimmt oberhalb 100° mit steigender Temperatur zuerst sehr rasch, dann langsamer ab und ändert sich zwischen 800 und 1500° nur noch wenig. Die von der Gewichtseinheit Palladiumdraht bei einer bestimmten Temperatur aufgenommene Wasserstoffmenge ist unabhängig von der Grösse der Drahtoberfläche. Deshalb ist die Absorption von Wasserstoff durch Palladiumdraht als ein echter Lösungsvorgang aufzufassen. — Der technische Draht hatte etwas niedrige Absorptionszahlen, als der chemisch reine Draht.

3. Beim Schmelzpunkt (1550°) löst flüssiges Palladium weniger Wasserstoff, als das feste Metall. Das Palladium spratzt deshalb nicht beim Erstarren in einer Wasserstoffatmosphäre, und das festgewordene Metall ist zwar gashaltig, aber nicht blasig. Die bei den höchsten Versuchstemperaturen regelmässig beobachteten grossen Wasserstoffverluste werden vermutlich durch eine chemische Reaktion zwischen Gas und Metall verursacht, vielleicht unter Mitwirkung des Porzellans.

4. Das Absorptionsvermögen dreier Palladiummohrproben für Wasserstoff von Atmosphärendruck wurde gemessen. Die Gestalt der Absorptionskurven zwischen 0 und 220° war bei allen gleich und in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Hoitsema und Roozeboom; besonders charakteristisch ist der steile Abfall der Absorptionskurven oberhalb 100°, der sich auch beim Draht wiederfindet. Die Absorptionswerte verschiedener Palladiummohrpräparate für gleiche Temperatur sind

[1]) Vgl. Wöhler, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3485 (1903).

oberhalb 137° grösser als die des Drahtes, aber unter sich ungleich; sie sind von der Natur des einzelnen Präparats (Art der Darstellung usw.) abhängig, besonders stark schwanken sie im Gebiet des steilen Kurventeils, dessen Lage sich um etwa 30° verschieben kann. — Durch Erhitzen geht der Palladiummohr allmählich in Palladiumschwamm über, damit ist eine Abnahme des Absorptionsvermögens bei tiefen Temperaturen verbunden, das sich dem des Drahts annähert oder ihm gleich wird. Eine genauere Untersuchung über den Einfluss von Dauer und Grad der Erhitzung steht noch aus, ebenso die experimentelle Prüfung der Frage, ob durch anhaltendes Glühen jeder Palladiumschwamm endlich das Absorptionsvermögen des Drahts annimmt. Bei Temperaturen oberhalb 600° waren die Absorptionszahlen aller untersuchten (chemisch reinen) Palladiumsorten praktisch gleich.

Zur Erklärung wurde die Vermutung ausgesprochen, dass die Palladiummohrpräparate je nach Darstellung und Vorbehandlung aus wechselnden Mengen von amorphem und kristallinischem Metall bestehen. Die amorphe Form hat die höhere Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff, wobei die Frage offen bleibt, ob Adsorption im Spiele ist, während die kristallinische Modifikation den Wasserstoff homogen löst. Die Eigenschaftsänderungen beim Erhitzen wären dann auf den allmählichen Übergang der amorphen in die kristallinische Form zurückzuführen.

Leipzig, 2. April 1914.

Fabrikmässige Darstellung von Merkurosulfat für Normalelemente.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

(Eingegangen am 4. 5. 14.)

Auf Anregung der Reichsanstalt hat sich die Firma „E. de Haën, Chemische Fabrik ‚List' G. m. b. H. in Seelze bei Hannover" der Mühe unterzogen, Merkurosulfat für Normalelemente in grössern Mengen herzustellen unter Beachtung der ihr zu diesem Zweck gegebenen Anweisungen der Reichsanstalt.

Das Merkurosulfat wird unter einer gesättigten Lösung von Kadmiumsulfat aufbewahrt, so dass es zur Verwendung in Weston-Normalelementen (mit gesättigter Lösung) ohne weiteres zu verwenden ist, und kann in Flaschen zu 1/2 Kilo, welche in der Reichsanstalt plombiert sind, von der Firma zum Preis von 50 Mark pro Flasche bezogen werden.

Bekanntlich ergibt das im Handel bezogene Merkurosulfat häufig abweichende Werte der *EMK*[1]), während nach der von Herrn von Steinwehr angegebenen Fällungsmethode[2]), die auch von der Firma de Haën befolgt worden ist, ein stets gleichbleibendes Präparat erhalten wird. Der gesamte von der Firma hergestellte Vorrat wird der Reichsanstalt zugestellt und durch Herstellung von Probeelementen, die zwei bis drei Monate unter Beobachtung gehalten werden, auf sein Verhalten in elektrochemischer Hinsicht geprüft.

Die Firma erhält dann das Präparat in plombierten Flaschen zum Verkauf zurück, so dass jede Gefahr einer Verwechslung ausgeschlossen ist.

---

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 21, 76 (1901).

[2]) Ebenda 25, 205 (1905).

Über die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der Kristallform bei den einfachern Kohlenstoffverbindungen.

Von

Walter Wahl[1]).

(Aus dem Davy-Faraday Laboratory of the Royal Institution.)

(Eingegangen am 15. 2. 14.)

Einleitung.

Gewisse Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung der Stoffe und ihre Kristallform deuten darauf hin, dass die kristallographischen Eigenschaften in einfacher Weise von der chemischen Konstitution abhängig sind. Besonders drei verschiedene Beziehungen weisen auf einen solchen Zusammenhang hin.

1. **Die Isomorphie** zeigt, dass ähnlich konstituierte Verbindungen, selbst solche von sehr komplizierter chemischer Zusammensetzung, in sehr ähnlicher Weise kristallisieren, wenn gewisse Atome im Molekül durch chemisch verwandte Atome ersetzt werden. Es sind wohl wenige Gebiete der Chemie, über die so viele Einzelbeobachtungen vorliegen und so viel Beweismaterial gesammelt worden ist. Als Ergebnis aller dieser Untersuchungen über isomorphe Beziehungen und isomorphe Reihen, von den Arbeiten Mitscherlichs bis zu den neuen von Tutton, kann mit weitgehender Sicherheit geschlossen werden, dass zu einem bestimmten Molekulargebäude ein ganz bestimmtes Kristallgebäude gehört. Infolgedessen hat der Ersatz von einem oder mehrern Atomen in einem solchen Molekulargefüge durch chemisch eng verwandte Atome nur eine geringe Änderung in der Kristallform zufolge.

2. **Die Morphotropie** (im Sinne von Groths) zeigt, dass, wenn ein gewisses Atom oder eine Gruppe in einem grossen Molekülkomplex durch eine andere Gruppe ersetzt wird, eine Änderung der Kristallform in einer bestimmten kristallographischen Richtung stattfinden kann. Dies zeigt, dass Änderungen in der Konstitution eines Moleküls von entsprechenden Änderungen der Kristallform des Stoffes begleitet sind,

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

und hieraus kann demnach auch geschlossen werden, dass eine allgemeine Beziehung zwischen molekularem und kristallographischem Bau existiert.

3. Die Enantiomorphie. Alle Stoffe, die in flüssigem Zustand oder in Lösung die Eigenschaft zeigen, die Polarisationsebene zu drehen, kristallisieren in zwei „enantiomorphen“ Formen (Gesetz von Pasteur). Wenn das Molekulargebäude einen Mangel an Symmetrie aufweist, infolge wovon Rechts- und Linksformen existieren, welche Spiegelbilder voneinander sind, besteht also auch ein entsprechender Symmetriemangel, begleitet von dem Auftreten von Kristallen, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten, bei den Kristallisationsprodukten. Die Enantiomorphie kann daher als ein weiterer Beweis für das Bestehen einer allgemeinen Beziehung zwischen den molekularen und den kristallographischen Eigenschaften betrachtet werden.

Es sind zurzeit wenige Daten vorhanden, die dazu dienen könnten, darüber Aufschluss zu geben, wie man sich den innern Zusammenhang zwischen den Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Kristallform, wie diese Beziehungen, gesondert durch die Erscheinungen der Isomorphie, Morphotropie und Enantiomorphie angedeutet werden, denken soll. Der grösste Teil der Arbeit über Isomorphie ist an Salzen und Doppelsalzen von komplizierter Natur ausgeführt worden, die Untersuchungen über Morphotropie an organischen Stoffen mit grossem Molekül, meistens solchen der aromatischen Reihen, und in denjenigen Fällen, in denen die Kristallformen optisch aktiver organischer Substanzen untersucht worden sind, sind die Moleküle fast immer von grosser Kompliziertheit.

Der Umstand, dass nahezu alle organischen Stoffe von einfacher, chemischer Zusammensetzung bei gewöhnlichen Temperaturen gasförmig oder flüssig sind, und ihr Kristallsystem deshalb bisher unbekannt geblieben ist, muss natürlich als eine der Hauptschwierigkeiten betrachtet werden, die zu überwinden sind, wenn die Tatsachen, die die Beziehung zwischen der Molekularkonstitution und der Kristallform regeln, festgestellt werden sollen. Als Illustration dafür, wie wenig in Wirklichkeit hinsichtlich der Kristalleigenschaften der einfachern organischen Verbindungen bekannt ist, mag bemerkt werden, dass in der von v. Groth herausgegebenen „Chemischen Kristallographie“ (von der der unlängst erschienene dritte Band alle bisher über die aliphatischen und hydroaromatischen Verbindungen erhaltenen Daten aufführt) nur drei Methanderivate angegeben werden (Tetrabromkohlenstoff, Iodoform und Diisonitramidomethandimethyläther), welche nicht den Charakter von Salzen besitzen, die Metallatome enthalten, wie z. B. die Formiate.

Gleichzeitig mit den kürzlich vom Autor vorgenommenen Untersuchungen über die Kristalleigenschaften der bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Elemente, die in den Proceedings of the Royal Society [1]) beschrieben worden sind, sind einige Beobachtungen über einige der einfachern organischen Verbindungen von niedrigem Schmelzpunkt angestellt worden. Da manche interessante Beobachtungen über die Beziehungen zwischen den Kristalleigenschaften ähnlich konstituierter Verbindungen und auch über das Vorkommen polymorpher Modifikationen gemacht wurden, ist die Untersuchung auf eine grössere Anzahl der einfachern organischen Verbindungen ausgedehnt worden.

Experimentelle Untersuchung.

Bei der Untersuchung der bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen oder flüssigen Stoffe sind die gleichen Methoden benutzt worden, wie sie in der Zeitschrift für physikalische Chemie [2]) beschrieben worden sind. Die festen Stoffe wurden in den Stiel des Kristallisiergefässes gebracht, geschmolzen und in den engen Raum zwischen den polierten Quarzglasplatten durch abwechselndes Erwärmen und Erkaltenlassen hineingesaugt. Ihre Kristallisation und das Verhalten beim Abkühlen auf die Temperatur der flüssigen Luft wurde wie bei den Flüssigkeiten untersucht.

Wie beim Methan hervorgehoben, ist es erforderlich, die zu untersuchenden Substanzen im Zustand hochgradiger Reinheit zu verwenden, um ihre Art, zu kristallisieren, studieren zu können. Alle Gase sind daher fraktioniert worden unter Benutzung von flüssiger Luft oder von fester Kohlensäure zu ihrer Verdichtung, und es wurde eine Mittelfraktion in einem kleinen Glasgasometer über destilliertem Quecksilber gesammelt und zu diesen Untersuchungen benutzt. Die Flüssigkeiten wurden in den meisten Fällen unmittelbar vor dem Gebrauch destilliert, unter Verwendung eines dreiteiligen Youngschen Destillieraufsatzes. Die Reinigung der festen Stoffe erfolgte in manchen Fällen durch Sublimation in einem Holzkohlenvakuum, auf ähnliche Weise, wie beim Brom [3]) beschrieben.

Methan. Methan kristallisiert im regulären System. Über die Untersuchung des Methans, ist in der Zeitschrift für physikalische Chemie [4])

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **87 A**, 371 (1912).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 101, 102 (1913).

[3]) Proc. Roy. Soc. **88 A**, 26; Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 749 (1913).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 108 (1913).

schon berichtet worden. Es ist daher ausreichend, wegen Einzelheiten auf diese Abhandlung zu verweisen.

Äthan. Äthan wurde auf die von Frankland beschriebene Weise[1], durch Reduktion von Jodäthyl durch verkupfertes Zink dargestellt. Das Gas leitete man durch eine Kaliumhydroxydlösung und durch konzentrierte Schwefelsäure, kondensierte es darauf, kochte es wieder fort und sammelte es über Wasser in einem Glasgasometer von der von Bunsen angegebenen Art und von einem Fassungsraum von ungefähr $1^1/_2$ Litern. Von hier leitete man es zur endgültigen Reinigung durch eine Reihe von kleinen Waschflaschen, die Brom unter Wasser, eine Lösung von Kaliumhydroxyd und konzentrierte Schwefelsäure enthielten. Von den Waschflaschen aus ging das Gas durch ein mit einem Hahn versehenes Rohr in ein Verdichtungsgefäss von Waschflaschenart, wo es durch Kühlen mit flüssiger Luft kondensiert wurde. Das Ausflussrohr des Verdichtungsgefässes war mit einem Zweiweghahn versehen, der zu einem Barometer-Quecksilberventil und zu einem T-Stück führte, das seinerseits durch den einen Zweig mit einem Quecksilbergasometer von ungefähr 100 ccm Fassungsraum und durch den andern Zweig, der mit einem Hahn versehen war, mit einer grossen Fleusspumpe in Verbindung stand. Wenn das ganze, bei der Temperatur der flüssigen Luft verdichtbare Gas aus dem grossen Gasometer kondensiert worden war, nachdem es die Absorptionsflaschen passiert hatte, schloss man den Hahn zwischen diesen und dem Verdichtungsgefäss. Das Äthan im Verdichtungsgefäss blieb flüssig, trotzdem letzteres in flüssige Luft getaucht wurde, was darauf deutet, dass Äthan durch einfaches Hindurchleiten durch die oben erwähnten Absorptionsmittel und selbst durch einmaliges Kondensieren nicht in reinem Zustand zu erhalten ist. Wenn man indessen das Verdichtungsgefäss mittels der Fleusspumpe evakuierte, erstarrte die Flüssigkeit.

Es ist wahrscheinlich, dass das auf die obige Weise dargestellte Äthan etwas Methan enthält, aber es kann auch sein, dass, wenn es in Gegenwart von Wasserstoff oder vielleicht auch von Luft verdichtet wird, es eine genügende Menge des leichtern Gases auflöst, um bei 180° flüssig zu bleiben. Diese Umstände erklären die in der Literatur oft anzutreffende Angabe über das Äthan, dass sein Schmelzpunkt unter dem Siedepunkt der flüssigen Luft liegt. Alle niedern Glieder der Methanreihe verhalten sich sehr ähnlich, d. h. sie bleiben, wenn ihre Reinigung nur durch Hindurchleiten durch Brom und einmaliges Kondensieren aus den mit Luft gemischten gasförmigen Reaktionsprodukten

[1] Lieb. Ann. **71**, 203; **85**, 360; **95**, 53 und Journ. Chem. Soc. **47**, 236 (1885).

erfolgt, sehr weit unterhalb ihres richtigen Schmelzpunktes flüssig. Durch die nach dem Erstarren angewandte Evakuierung wurden die leichtern flüchtigen Produkte weggepumpt. Man liess dann den festen Stoff schmelzen und die Flüssigkeit allmählich aus dem Verdichtungsgefäss fortsieden, wobei man die ersten Portionen durch das Quecksilbermanometerventil fortkochen liess. Ein weiterer kleiner Teil wurde dann dazu benutzt, die Röhren und Verbindungen mit dem Quecksilbergasbehälter auszuwaschen, die danach evakuiert wurden. Ungefähr 100 ccm der Mittelfraktion des Äthans sammelte man dann in dem Gasbehälter über Quecksilber.

Das so gereinigte Äthan wurde zu den Kristallisationsuntersuchungen benutzt. Es kristallisiert sehr bereitwillig in farnkrautartigen breiten Blättern, die rasch in einer Hauptrichtung wachsen. Schnell abgekühlt, kann die Flüssigkeit überkaltet werden, und sie verwandelt sich bei ungefähr — 200° in ein von zahlreichen Sprüngen durchsetztes Glas. Wenn man dann die Temperatur ansteigen lässt, setzt sphärolithische Kristallisation ein. Hält man die Oberfläche der flüssigen Luft im Dewargefäss, das das Kristallisationsgefäss umgibt, ungefähr 1 cm unter diesem, so ist es leicht, das Äthan abwechselnd zum Kristallisieren und zum Schmelzen zu bringen, einfach indem man die Verbindung mit der Evakuierung über der flüssigen Luft auf- und zudreht.

Die Kristallfelder des Äthans zeigen bei einer Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes keine Spaltbarkeit. Wenn das Präparat durch Evakuieren der flüssigen Luft weiter abgekühlt wird, entwickelt sich eine sehr ausgesprochene Spaltbarkeit nach zwei Richtungen. Die Doppelbrechung ist nach verschiedenen Richtungen sehr verschieden, doch ist der Höchstwert nicht viel grösser als derjenige des Quarzes. Es treten auch Kristallfelder auf, die isotrop bleiben, wenn man die Nicols dreht. Die Auslöschungsrichtung in den doppelbrechenden Teilen halbiert den Winkel zwischen den beiden Spaltungsrichtungen. Nach dem Auftreten isotroper Teile und nach der Spaltbarkeit zu urteilen, die als rhomboedrisch betrachtet werden muss, ist Äthan hexagonal.

Propan. Das Propan wurde auf ähnliche Weise wie das Äthan durch Reduktion von Isopropyljodid mit verkupfertem Zink dargestellt. Nach der Tatsache zu urteilen, dass nahezu das halbe Volumen des Reaktionsproduktes beim Durchleiten durch Brom absorbiert wurde, wird in diesem Falle ein sehr grosser Teil olefinischer Kohlenwasserstoffe gebildet. Die Fraktionierung wurde auf die gleiche Weise, wie beim Äthan beschrieben, bewirkt.

Bei der Abkühlung im Dampf von verdampfender flüssiger Luft

kristallisiert das flüssige Propan nicht. Wenn man flüssige Luft durch den Heber zutreten lässt, bis das Kristallisiergefäss zum Teil hierin eintaucht und die Temperatur durch Evakuieren der flüssigen Luft noch weiter erniedrigt, beginnt die Kristallisation nach einiger Zeit. Die Flüssigkeit ist bei dieser Temperatur noch nicht genügend unterkühlt, um steif und glasig zu werden; die Kristallphase wächst indessen sehr langsam und breitet sich in den meisten Fällen in einem einzigen homogenen Kristallfeld über das ganze Feld des Mikroskops aus. Durch Änderung der Evakuierung, d. h. der Temperatur der flüssigen Luft, kann am Rande des Kristallfeldes ein Wachstum in Gestalt prismatischer Nadeln erhalten werden. Diese kristallinische Form des Propans ist stark doppelbrechend und offenbar rhombisch.

Wenn man die Evakuierung über der flüssigen Luft abdreht und die Temperatur steigen lässt, findet eine Umwandlung in eine andere Form statt. Diese Form, die bei höhern Temperaturen beständig zu sein scheint, wächst sehr langsam in der andern Modifikation, aber in ganz gleicher Weise, wie Kristalle in einer Flüssigkeit wachsen. Diese Kristallform ist ebenfalls stark doppelbrechend und entweder rhombisch oder monoklin. Steigt die Temperatur weiter, so beginnen die Kristalle zu schmelzen, und wenn nur ein Teil geschmolzen ist, und man das Präparat dann wieder abkühlt, findet erneute Kristallisation in Gestalt sehr dünner scharfer Nadeln, die vom Rande des Kristallfeldes in die geschmolzene Masse hineinragen, statt. Wenn die Kristalle indessen vollkommen geschmolzen werden, tritt beim Abkühlen ausnahmslos Überkaltung der Flüssigkeit ein, und die Kristallmodifikation, die sich in der überkalteten Flüssigkeit spontan bildet, ist immer diejenige, welche bei niedrigern Temperaturen beständig ist. Somit stossen wir beim Propan auf eine polymorphe Substanz, die sich ähnlich wie Schwefel — und in gewissem Sinne wie Sauerstoff — verhält, in der Hinsicht, dass die bei niedriger Temperatur beständige Form direkt durch die Kristallisation der unterkühlten Flüssigkeit, d. h. im Falle des Sauerstoffs, der glasigen Flüssigkeit, gebildet wird. In allen drei Fällen liegt die Temperatur des Umwandlungspunktes nur wenig unter derjenigen des Schmelzpunktes, und alle drei Stoffe neigen stark zur Unterkühlung und zeigen auch geringe Kristallisationsgeschwindigkeit für die bei höherer Temperatur beständige Modifikation.

Trimethylmethan. Das Trimethylmethan wurde aus tertiärem Butyljodid auf ähnliche Weise, wie bei der Darstellung von Äthan und Propan beschrieben, gewonnen, und das Reaktionsprodukt wurde wie beim Methan geschildert behandelt. Das nach der ersten Kondensation

erhaltene Gas wurde indessen bis zu ungefähr 80 % absorbiert, wenn man es durch Brom leitete, woran sich zeigt, dass in diesem Falle hauptsächlich olefinische Kohlenwasserstoffe entstehen.

Trimethylmethan kristallisiert sehr schön, bevorzugt aber in sehr ausgesprochener Weise das Kristallwachstum in nur einer gewissen Kristallrichtung. Gewisse Teile sind praktisch dunkel zwischen gekreuzten Nicols, zeigen aber in konvergentem Licht ein Kreuz, das sich ein wenig öffnet. Eine axiale Dispersion ist deutlich zu bemerken, der optische Charakter ist negativ. Bei weiterem Abkühlen mit flüssiger Luft entwickeln sich zwei Spaltsysteme, eines, das als rhomboedrisch betrachtet wird, und ein anders, das der Basis parallel ist. Teile, die nur die letztere Spaltung zeigen, entwickeln sich am häufigsten, sind stark doppelbrechend und zeigen parallele Auslöschung. Nach diesen Beobachtungen ist Trimethylmethan entweder trigonal und optisch anomal oder rhombisch aber pseudotrigonal, wahrscheinlich das erstere.

Tetramethylmethan. Das Tetramethylmethan wurde nach Lwow[1]), d. h. durch Einwirkung der berechneten Menge Zinkmethyl auf tertiäres Jodbutyl gewonnen. Es zeigte sich, dass die Reaktion sehr tückisch verläuft, und es ist nicht sicher, mit mehr als ganz geringen Mengen zu arbeiten. Wenn man das Jodid nicht genügend abkühlt, während das Zinkmethyl zugesetzt wird, wird das Reaktionsprodukt beim Durchleiten durch Brom grösstenteils absorbiert. Kühlt man etwas zu stark ab, so tritt überhaupt keine Reaktion ein, und wenn man das Gemisch des Jodids und Zinkmethyls allmählich wärmer werden lässt, beginnt die Reaktion nicht allmählich, sondern setzt ganz plötzlich ein, und es findet eine äusserst heftige Explosion statt. Das Rohgas wurde gereinigt, indem man es nacheinander durch Brom, Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure leitete, dann gefrieren liess und danach fraktionierte.

Lwow gibt an, dass das Tetramethylmethan in ähnlichen Gitterstrukturen kristallisiert wie Ammoniumchlorid.

Auf die gleiche Weise untersucht, wie die oben beschriebenen Stoffe, ergab sich beim Tetramethylmethan, dass es in sehr schön entwickelten kubischen Wachstumsformen kristallisiert, die später ausgefüllt werden und homogene Kristallfelder bilden. Diese sind zwischen gekreuzten Nicols absolut isotrop. Wenn das Präparat abgekühlt wird, entwickelt sich zuerst eine kubische Spaltung, und bei niedriger Temperatur findet eine Umwandlung in eine andere Modifikation von schwacher Doppelbrechung statt, die, ihrem optischen Charakter nach, wahrscheinlich tetragonal ist.

[1]) Zeitschr. f. Chemie **6**, 520 (1870) und **7**, 257 (1871).

Normalbutan. Normal Butyljodid reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit verkupfertem Zink und Alkohol. Das bei höherer Temperatur erhaltene Reaktionsprodukt enthält dem Anschein nach keine merklichen Mengen von *n*-Butan. Lebeau hat eine Methode zur Reduktion alkoholischer Jodide durch Natrium, dass in einem Überschuss von flüssigem Ammoniak gelöst ist, beschrieben. Er behauptet, dass diese Methode auf die Synthese gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe allgemein anwendbar sei. Ich habe versucht, das *n*-Butan auf die von Lebeau[1]) beschriebene Weise darzustellen. Die Einwirkung der tief blauen Natriumlösung auf das Jodid geht leicht vor sich, aber anstatt dass eine Reduktion erfolgt, verläuft der Vorgang nach der Wurtzschen Reaktion, d. h. es bilden sich Natriumjodid und Oktan. Von gasförmigen Reaktionsprodukten wurde nur eine unbedeutende Menge gebildet, und es war ein schwacher Geruch nach Aminen wahrnehmbar[2]). Schliesslich wurde die Grignardsche Reaktion versucht und lieferte eine gute Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff. Dieser wurde dann zur Reinigung verdichtet, durch Brom geleitet, erstarren gelassen und darauf fraktioniert.

n-Butan kristallisiert leicht, und es bilden sich grosse Kristallfelder. Es sind sowohl doppelbrechende Teile, die eine parallele Auslöschung zeigen, als auch isotrope Felder zu beobachten. Der einachsige Charakter der Kristalle in diesem Falle wurde auch durch Beobachtung in konvergentem, polarisiertem Licht bestätigt. *n*-Butan muss somit als hexagonal betrachtet werden. Bei einer Temperatur in der Nähe derjenigen von flüssiger Luft, die unter gewöhnlichem Druck siedet, verwandelt sich diese Modifikation in eine andere, welche eine stärkere Doppelbrechung zeigt und rhombisch ist. Beim Erwärmen erfolgt die entgegengesetzte Umwandlung in die hexagonale Modifikation.

Normalpentan (von Kahlbaum, aus Petroleum). Das käufliche Produkt kristallisierte nicht, und es war nicht möglich, durch Fraktionierung ein ganz homogen kristallisierendes Präparat zu erhalten. Nur eine gewisse Mittelfraktion kristallisierte ziemlich gut, und diese

---

[1]) Bulletin Soc. Min. [3] **33**, 1089 und Bulletin Acad. Belgique, [3] **46**, 300 (1908).

[2]) Die Reaktion verlief zweimal auf diese Weise; ich hatte indessen keine Zeit, den Fall weiter zu untersuchen. Ganz kürzlich gab E. Chablay (Compt. rend. 27. Januar 1913) an, dass die Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe ebenfalls auf ähnliche Weise erhalten werden können. Bemerkenswert genug scheint die Reaktion zwischen in flüssigem Ammoniak gelöstem Natrium und den alkoholischen Jodiden demnach nach drei verschiedenen Richtungen verlaufen zu können, und dabei in jedem Falle gute Ausbeuten zu liefern. Die Bedingungen, unter denen das eine oder das andere Produkt erhalten wird, sind indessen unbekannt.

wurde weiter fraktioniert und untersucht. Beim Abkühlen wurde sie zuerst unterkühlt, konnte aber zum Kristallisieren gebracht werden, indem man die innere Wandung des Stiels des Kristallisiergefässes mit einem Metalldraht rieb. Das Pentan kristallisiert zuerst in der Form von Sphärolithen, aber es kann umkristallisiert werden, und man erhält es dann in langen Nadeln und prismatischen Feldern von paralleler Auslöschung und niedriger Doppelbrechung, die dem rhombischen System angehören. Kristalline Wachstumsstrukturen, sehr ähnlich denjenigen von Olivin wie sie in Basaltfelsen auftreten, wurden ebenfalls beobachtet. Ein kleiner Teil der Flüssigkeit kristallisierte gar nicht, sondern wurde bei niedriger Temperatur glasig.

Normalhexan (von Kahlbaum, aus Propyljodid). *n*-Hexan kristallisiert in nadelförmigen Prismen, die eine sehr wechselnde Auslöschungsschiefe besitzen. Die Doppelbrechung ist mässig hoch. Bei der Temperatur der flüssigen Luft entwickelt sich eine sehr deutliche Längsspaltung. Oberhalb — 200° findet keine polymorphe Umwandlung statt, aber bei niedriger Temperatur werden spärlich Zwillingslamellen gebildet, die in einem Winkel von ungefähr 80° zur Prismenachse liegen; *n*-Hexan ist somit monoklin oder triklin, wahrscheinlich monoklin.

Normalheptan (von Kahlbaum, aus Petroleum). Das käufliche Produkt kristallisiert nicht gut, und ein homogenes Präparat konnte hier nicht besser erhalten werden als im Falle des *n*-Pentans. Das hauptsächlichste Kristallisationsprodukt der Mittelfraktionen bestand aus langen monoklinen oder triklinen Nadeln.

Normaloktan (von Kahlbaum, aus *n*-Butyljodid). *n*-Oktan kristallisiert gut und in grossen prismatischen Säulen von mässig hoher Doppelbrechung. Es ist monoklin oder triklin. Es wurde keine polymorphe Umwandlung oberhalb — 200° beobachtet.

Äthylen. Äthylen, aus Alkohol und Schwefelsäure dargestellt, wurde durch Verflüssigen und zweimaliges Destillieren gereinigt. Es kristallisiert sehr gut, unter Bildung grosser Prismen. Es treten zwei deutliche Spaltungssysteme auf, das eine parallel einem Prisma und das andere parallel der Basis (oder einem Orthodoma). Die Doppelbrechung ist von mittlerer Stärke, die Auslöschung ist in einigen Teilen parallel der prismatischen Spaltung, in andern nicht. Der Winkel der optischen Achsen ist gross, und der optische Charakter negativ. Diese optischen Beobachtungen zeigen, dass das Äthylen im monoklinen Kristallsystem kristallisiert.

Acetylen. Acetylen, das aus Calciumcarbid hergestellt worden war, wurde gereinigt, indem man es durch eine Lösung von Chromsäure in

Essigsäure leitete und es darauf durch Abkühlen mit flüssiger Luft verfestigte. Man liess dann die Temperatur der festen Masse steigen, bis sie zu verdampfen begann, und die ersten und letzten verdampfenden Anteile wurden fortgepumpt und nur die Mittelportion gesammelt. Diese Operationen wurden zweimal wiederholt.

Acetylen lässt sich bei gewöhnlichem Druck nicht verflüssigen, sondern wird beim Abkühlen direkt zum festen Zustand verdichtet. Wenn es bei einer nicht zu tiefen Temperatur kondensiert wird, bildet es kleine isotrope Kristalle, die aus Würfeln bestehen, deren Ecken durch das Oktaeder abgestumpft sind. Bei weiterem Abkühlen findet eine Umwandlung statt, und die kleinen Kristalle werden stark doppelbrechend. Diese Umwandlung erfolgt sehr leicht und ist umkehrbar. Wenn das Gas durch rasches Abkühlen des Kristallisiergefässes mit flüssiger Luft verdichtet wird, wird es unmittelbar zu der doppelbrechenden Modifikation kondensiert. Diese wächst dann in Gestalt kleiner prismatischer Kristalle, die eine parallele Auslöschung zeigen. Diese zweite Form des Acetylens ist daher tetragonal, hexagonal oder rhombisch. Bei gewissen Temperaturen sieht man beide Modifikationen sich gleichzeitig bilden, und die eine verwandelt sich darauf rasch in die andere, je nachdem die Temperatur oberhalb oder unterhalb des Umwandlungspunkts liegt.

Kohlenoxyd. Die Herstellung des Kohlenoxyds erfolgte, indem man ein Gemisch von Natriumformiat und Schwefelsäure erhitzte und das Gas durch Kalilauge leitete. Es wurde dann durch Verdichten und und Fraktionieren gereinigt.

Kohlenoxyd kristallisiert im regulären Kristallsystem. Die Art des Wachstums deutet darauf hin, dass die vorherrschende Form diejenige des Rhombendodekaeders ist.

Kohlendioxyd. Kohlendioxyd ist von A. Liversidge[1]) untersucht worden, der fand, dass es im regulären System kristallisiert. Kürzlich hat H. E. Behnken einen sehr komplizierten Apparat beschrieben, der zur Untersuchung von Kohlendioxyd und einigen andern Gasen benutzt worden ist[2]). Nach den Beobachtungen von Behnken ist Kohlensäure regulär.

Wenn reines trockenes Kohlendioxyd durch Abkühlen mit flüssiger Luft im Kristallisiergefäss kondensiert wird, verdichtet es sich in Gestalt kleiner Würfel, die ganz isotrop sind. Es wurde keine polymorphe Umwandlung oberhalb —210° beobachtet.

Kohlenoxychlorid. Eine Flasche mit einer 20%igen Lösung von

[1]) Chem. News **71,** 152 (1895); **77,** 216 (1898).

[2]) Phys. Rev. **35,** 66 (1912).

Phosgen in Toluol (Kahlbaum) wurde mit dem Verdichtungsgefäss des zur Fraktionierung der Kohlenwasserstoffe und der andern Gase benutzten Apparates verbunden. Der ganze Apparat wurde zunächst evakuiert und das Verdichtungsgefäss darauf in flüssiger Luft abgekühlt und der Hahn, der die Phosgenlösung vom Verdichtungsgefäss trennte, dann geöffnet. Auf diese Weise wurde genügend Phosgen allmählich aus der Lösung gepumpt und in dem Kristallisiergefäss verdichtet. Man liess es dann abkochen und sammelte den höher siedenden Teil über Quecksilber. Bei der Untersuchung des Inhalts des Kristallisiergefässes zeigte sich indessen, dass die ganze Menge des verflüssigten Gases nicht gleichzeitig kristallisierte, sondern dass sich kleine isotrope Kristalle an den Wandungen des Kristallisiergefässes bei einer viel höhern Temperatur als derjenigen, bei der der Hauptanteil kristallisierte, absetzten. Diese Kristalle kamen offenbar Kohlendioxyd zu, und die Gegenwart von Chlorwasserstoffgas war deshalb ebenfalls wahrscheinlich, da beide die Einwirkungsprodukte von Feuchtigkeit auf Phosgen sind. Es scheint, dass diese Beimengungen durch Verdichten nicht in ausreichendem Masse entfernt werden. Das Gas wurde daher in eine vorher evakuierte Glaskugel, die eine kleine Menge metallischen Natriums enthielt, gebracht und einige Zeit über diesem gelassen. Nach dieser Behandlung fand sich, dass das Phosgen homogen kristallisierte.

Phosgen ist innerhalb eines beträchtlichen Temperaturbereichs flüssig. Beim Abkühlen wird es überkaltet, und aus der unterkülten Schmelze kristallisiert in der Regel eine unbeständige Modifikation aus. Wenn die Abkühlung rasch vorgenommen wird, kann das Wachstum dieser Modifikation vollkommen gehemmt werden, und die übrige Schmelze wird ganz dickflüssig. Lässt man das Präparat wärmer werden, nachdem sich die unbeständige Modifikation gebildet hat, so findet sehr bald eine Umwandlung in die beständige Form statt. Wenn man diese wieder teilweise schmilzt, kristallisiert sie bereitwillig beim Abkühlen. Die stabile Modifikation besitzt eine hohe Doppelbrechung, aber es treten auch isotrope Teile auf. Sie gehört daher entweder dem tetragonalen oder dem hexagonalen System an, aber es war nicht möglich, zu entscheiden, welchem von beiden, da die Spaltung nicht sehr deutlich ist. Der optische Charakter der beständigen Modifikation ist positiv. Die unbeständige Modifikation besitzt eine äusserst hohe Doppelbrechung und zeigt parallele Extinktion. Sie ist wahrscheinlich rhombisch.

Kohlenoxysulfid. Das Kohlenoxysulfid wurde durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf den Allylester der Rhodanwasserstoffsäure gewonnen. Das Gas wurde gereinigt, indem man es durch

Waschflaschen mit Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure leitete. Es wurde dann verflüssigt, und nachdem ein Teil fortgekocht worden war, wurde eine Fraktion zur Untersuchung gesammelt. Kohlenoxysulfid kristallisiert in äusserst feinen Nadeln, die mit grosser Geschwindigkeit wachsen. Die Doppelbrechung dieser Nadeln ist sehr hoch, und sie löschen das polarisierte Licht immer in der Stellung parallel den Hauptschnitten der Nicols aus. Die Nadeln sind daher entweder tetragonal, hexagonal oder rhombisch, aber es ist nicht möglich gewesen, irgendwelches Beweismaterial zu finden, aus dem sich Schlüsse darüber, welchem dieser Kristallsysteme das Kohlenoxysulfid angehört, hätten ziehen lassen. Es ist keine polymorphe Umwandlung oberhalb — 200° beobachtet worden.

Schwefelkohlenstoff. Schwefelkohlenstoff kristallisiert in sehr stark doppelbrechenden Nadeln, die dem monoklinen oder triklinen System angehören[1]).

Methylchlorid. Das Methylchlorid wurde durch Erhitzen von Trimethylaminchlorhydrat dargestellt. Die Reinigung des Gases erfolgte durch Fraktionieren. Das Methylchlorid kristallisiert aus der unterkühlten Schmelze in Gestalt einer feinkörnigen Masse. Wenn ein Teil davon geschmolzen und von neuem kristallisiert wird, bilden sich lange, rasch nach verschiedenen Richtungen wachsende Nadeln. Sie sind sehr stark doppelbrechend und zeigen parallele Auslöschung. Bei weiterem Abkühlen entwickelt sich eine ausgesprochene Spaltbarkeit in der Längsrichtung der Nadeln, aber es ist keine polymorphe Umwandlung bei Temperaturen oberhalb — 200° beobachtet worden. Da Nadeln von paralleler Auslöschung zu sehen sind, die eine verschiedene Stärke der Doppelbrechung zeigen, können sie nicht zu dem tetragonalen oder hexagonalen System gehören, sondern sind entweder rhombisch oder auch monoklin mit einem sehr kleinen Auslöschungswinkel auf dem Klinopinakoid.

Dichlormethan. Methylenchlorid kristallisiert gut, unter Bildung langer Prismen, die von einem Paar von Domaflächen begrenzt zu sein scheinen. Die Doppelbrechung ist stark, und die Auslöschung parallel der Prismenachse. Diese Modifikation des Dichlormethans ist rhombisch. Bei niedriger Temperatur wandelt sie sich enantiotrop in eine Masse von Nadeln von viel geringerer Doppelbrechung um.

Trichlormethan. Chloroform kristallisiert gut. Es bilden sich meistens grosse Kristallfelder von starker Doppelbrechung, aber gelegentlich entwickeln sich isotrope Felder. In einem Falle wuchs eines derselben mit einem bemerkenswert regelmässigen hexagonalen Umriss. Chloroform

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 110 (1913).

ist demnach trigonal oder hexagonal. Es ist keine polymorphe Umwandlung oberhalb —200° bemerkt worden.

Tetrachlormethan. Tetrachlorkohlenstoff kristallisiert bei —22° in isotropen Körnern, aber wenn die Temperatur erniedrigt wird, findet bei —47° eine Umwandlung in eine doppelbrechende körnige Masse statt[1]).

Methylbromid. Wenn man Methylbromid abkühlt, wird es in der Regel stark überkaltet, aber bei einer sehr niedrigen Temperatur tritt Kristallisation ein, und das resultierende Produkt ist eine feinkörnige Masse, die „Aggregatpolarisation" zeigt. Wenn man das Präparat allmählich wärmer werden lässt, wachsen stark doppelbrechende Prismen einer andern Modifikation langsam in der körnigen Masse, und bei noch höherer Temperatur verwandeln sich diese in eine dritte Modifikation, die ebenfalls in prismatischen Formen wächst, aber nicht so stark doppelbrechend ist wie die zweite Modifikation. Sehr bald nach dieser Umwandlung schmelzen die Kristalle. Die zweite Modifikation ist auch unmittelbar durch Kristallisation der unterkühlten Schmelze erhalten worden. Die Umwandlung zwischen Form I und Form II verläuft bereitwillig nach beiden Richtungen. Wie angegeben, wächst Form II beim Erwärmen ganz langsam in Form III, und wenn man das Präparat wieder abkühlt, nachdem sich erst ein Teil von III in II umgewandelt hat, wird das weitere Wachstum von II gehemmt, aber es tritt keine Rückumwandlung in III ein. Dies ist wahrscheinlich zurückzuführen auf eine sehr geringe Umwandlungsgeschwindigkeit und den Abfall dieser Geschwindigkeit auf einen fast zu vernachlässigenden Wert bei Erniedrigung der Temperatur, wodurch bei niedrigen Temperaturen eine Art von Pseudogleichgewicht zwischen den Formen II und III entsteht.

Die Modifikation I, die beim Schmelzpunkt beständig ist, kristallisiert in der monoklinen Kristallform und zeigt manchmal Zwillingsbildung nach dem Orthodoma. Die Auslöschungsschiefe zwischen den beiden Hälften beträgt im Maximum nur ungefähr 12°, was eine Auslöschungsschiefe von ungefähr 6° auf dem Klinopinakoid gibt. Die Modifikation II besitzt, wie bereits angegeben, eine viel stärkere Doppelbrechung. Sie ist rhombisch oder möglicherweise monoklin, mit einer ganz kleinen Auslöschungsschiefe. Über Modifikation III kann nichts bestimmteres, als dass sie doppelbrechend ist, ausgesagt werden. Sie ist nur als eine sehr feinkörnige Masse beobachtet worden. Methylbromid ist somit trimorph.

Dibrommethan. Methylenbromid kristallisiert leicht in langen pris-

[1]) Diese Umwandlung ist neuerdings auch von V. M. Goldschmidt, Zeitschr. f. Kristallographie **51**, 26 (1912) beschrieben worden.

matischen Nadeln, die dem rhombischen Kristallsystem angehören. Bei einer Temperatur in der Nähe von —200° findet eine polymorphe Umwandlung in eine andere doppelbrechende Modifikation statt.

Bromoform. Bromoform wird leicht unterkühlt. Bei Temperaturen nicht weit unter dem Schmelzpunkt ist indessen die Kristallisationsgeschwindigkeit beträchtlich. Bemerkenswert genug entwickeln sich die Kristalle und wachsen gleichzeitig nach zwei verschiedenen Kristallrichtungen, zum Teil als lange, schmale Latten, zum Teil als grosse Kristallfelder. Die erstern besitzen eine sehr starke Doppelbrechung und parallele Auslöschung, die letztern sind isotrop, zeigen aber im konvergenten Licht das Kreuz eines einachsigen, optisch negativen Kristalls. Die lattenförmigen Nadeln sind Kristalle, die in der Richtung einer seitlichen Kristallachse wachsen und mit der Basis rechtwinklig zu den Wandungen des Kristallisationsgefässes entwickelt sind. Die isotropen Felder sind Kristalle, die mit der Basis parallel zu den Wandungen wachsen. Somit kristallisiert Bromoform in dünnen, hexagonalen Täfelchen.

Wenn die Temperatur erniedrigt wird, bilden sich Kristallkeime einer zweiten, stark doppelbrechenden Modifikation in grosser Anzahl innerhalb der ersten Modifikation, aber sie wachsen sehr langsam, und wenn die Temperatur weiter erniedrigt wird, hören sie ganz auf, zu wachsen. Bromoform zeigt somit bei niedriger Temperatur einen Fall eines Pseudogleichgewichts zwischen zwei Kristallmodifikationen. Wenn die Temperatur plötzlich erniedrigt wird, ist es daher leicht, die erste Modifikation auf —180° abzukühlen, ohne dass sich eine merkliche Menge der zweiten Modifikation überhaupt bildet. Wenn man dann die Temperatur steigen lässt, und das Präparat ein Temperaturintervall erreicht, in dem Kristallkerne der zweiten Modifikation gebildet werden, und die Umwandlungsgeschwindigkeit merkliche Werte erreicht, werden die Kristalle I in eine körnige Masse der Form II umgewandelt. Wenn man eine noch höhere Temperatur erreicht, verwandelt sich Form II wieder in Form I, die bei weiterer Temperatursteigerung schmilzt. Infolge des Überspringens einer Umwandlung beim raschen Abkühlen und der Pseudostabilität der Form I bei niedriger Temperatur kann somit eine Umwandlung der einen Form in die andere und dann später die entgegengesetzte Umwandlung stattfinden, ohne dass der Sinn der Temperaturänderung sich ändert.

Tetrabrommethan. Tetrabrommethan kristallisiert bei + 92·5° in kubischen Wachstumsstrukturen, die sich bei + 46° in eine monokline Modifikation umwandeln. Diese letztere wird auch unmittelbar durch Kristallisation aus Äther, Petroläther und andern Lösungsmitteln bei

Zimmertemperatur erhalten. Sie ist von Zirngiebl[1]) gemessen worden, der fand, dass sie sich einem regulären Oktaeder sehr nähert, obgleich sie monoklin ist.

Es ist keine weitere Umwandlung bei Temperaturen oberhalb — 200° beobachtet worden.

Methyljodid. Methyljodid kristallisiert in langen, prismatischen Nadeln, von denen einige parallele Auslöschung und andere eine Auslöschungsschiefe von ungefähr 25° zeigen. Sie gehören dem monoklinen System an. Auch ist manchmal eine Zwillingsbildung parallel dem Orthodoma zu sehen. Die Spaltung nach einem Prisma ist gut entwickelt und auch eine zweite Spaltung parallel der Basis oder dem Orthodoma. Es ist keine polymorphe Umwandlung oberhalb — 200° bemerkt worden.

Methylenjodid. Das Zustandsdiagramm von Methylenjodid ist von G. Tammann und R. Hollmann[2]) untersucht worden. Sie beschreiben das Auftreten von vier Modifikationen. Nach ihren Messungen bei hohen Drucken wandelt sich die Modifikation, die bei gewöhnlichem Druck bei + 5·7° aus dem geschmolzenen Zustand kristallisiert, bei — 6·5° in eine andere Modifikation um. Diese Umwandlung wird als reversibel angegeben.

Bei der Untersuchung des Methylenjodids auf ähnliche Weise wie die andern in dieser Abhandlung erwähnten Stoffe, ergab sich, dass die nadelförmigen Kristalle, die sich unter gewöhnlichem Druck aus der Schmelze bilden, rhombisch sind. Es wurde keine polymorphe Umwandlung bei einer Temperatur etwas unterhalb Null wahrgenommen, und die Kristalle bleiben bis zu sehr niedrigen Temperaturen unverändert, obgleich sie sehr rissig werden. Bei ungefähr — 200° findet eine Änderung in dem kristallisierten Produkt statt. Es ist indessen nicht möglich gewesen, festzustellen, ob diese von einer sehr langsam verlaufenden polymorphen Umwandlung herrührt oder von der Ausscheidung eines Zersetzungsprodukts des Methylenjodids aus fester Lösung. Die Schwierigkeit, zu einer Entscheidung zu gelangen, wird durch die Tatsache hervorgerufen, dass sich Methylenjodid unter dem Einfluss des Lichts rasch genug verändert, um schon nach wenigen Minuten eine deutliche Färbung durch aufgelöstes Jod zu zeigen. Es ist daher praktisch unmöglich, die Substanz in reinem Zustand zu untersuchen.

Jodoform. Jodoform ist kristallographisch von Rammelsberg,

---

[1]) Vgl. Groth, Chemische Kristallographie **1**, 230.

[2]) Kristallisieren und Schmelzen, S. 278, Leipzig 1903.

Kokscharow und Pope untersucht worden[1]). Es kristallisiert im hexagonalen System in Täfelchen, die der Basis parallel sind. Jodoform zersetzt sich teilweise, wenn man es zum Schmelzpunkt erhitzt, und es ist daher schwer, direkt aus der Schmelze ein gutes Kristallwachstum zu erzielen. Es wurde indessen gefunden, dass es aus der Schmelze in sehr ähnlicher Weise, wie das Bromoform kristallisiert, indem sich grosse isotrope Felder und schmale doppelbrechende Latten bilden. Dies entspricht durchaus dem Wachstum in Täfelchen, die man aus Lösungen erhält. Es findet keine polymorphe Umwandlung zwischen der Schmelzpunkts- und Zimmertemperatur statt, aber es scheint, dass nicht weit unter Zimmertemperatur eine Änderung in den Kristallen vor sich geht. Da indessen das Jodoform beim Schmelzen in gewissem Betrage Zersetzung erleidet, ist es noch nicht möglich gewesen, mit Sicherheit festzustellen, ob es eine polymorphe Umwandlung ist, die eintritt, oder ob die Änderung von der Ausscheidung von einigen der Zersetzungsprodukte aus fester Lösung herrührt.

Methantetrajodid. Methantetrajodid kristallisiert nach G. Gustavson[2]) in Oktaedern, die im polarisierten Licht isotrop und somit regulär sind.

Mononitromethan. Nitromethan kristallisiert sehr bereitwillig unter Bildung grosser Kristallfelder, die dem monoklinen System angehören. Die Doppelbrechung ist hoch. Der Winkel der optischen Achsen ist gross, und eine der Achsen zeigt eine starke Dispersion. Der optische Charakter ist positiv. Bei weiterem Abkühlen bildet sich eine Spaltung parallel dem Prisma und eine zweite, aber weniger deutliche, parallel der Basis aus. Es ist keine weitere Modifikation oberhalb —200° beobachtet worden.

Tetranitromethan. Tetranitromethan kristallisiert im regulären Kristallsystem. Bei niedriger Temperatur findet eine enantiotrope Umwandlung in eine andere Modifikation statt. Die Doppelbrechung dieser Modifikation übersteigt in keinen Teilen 0·005. Sie ist wahrscheinlich tetragonal oder hexagonal.

Chlorpikrin. Chlorpikrin kristallisiert in Gestalt langer, dünner Nadeln, die eine starke Doppelbrechung und eine parallele Auslöschung besitzen. Es gehört daher entweder dem tetragonalen, hexagonalen oder orthorhombischen System an. Eine weitere polymorphe Modifikation ist oberhalb —200° nicht beobachtet worden.

---

[1]) Vgl. Groth, Chemische Kristallographie **3**, 4.

[2]) Lieb. Ann. **172**, 173 (1874).

Methylalkohol. Methylalkohol ist monoklin oder triklin[1]). Bei niedriger Temperatur findet eine polymorphe Umwandlung statt.

Äthylalkohol. Äthylalkohol kristallisiert nicht gut. Er gehört einem der Kristallsysteme mit niedriger Symmetrie an[2]).

Tertiärer Butylalkohol. Die von Butlerow dargestellte ursprüngliche Probe von Trimethylcarbinol wurde kristallographisch von Pousirewsky[3]) untersucht. Er gibt an, dass der Alkohol in wasserfreiem Zustand in Gestalt sechsseitiger, durch die Basis abgeschlossener Prismen kristallisiert. Der Winkel zwischen den Prismenflächen wurde von Pousirewsky roh zu 120° bestimmt und der Winkel zwischen den Prismenflächen und der Basis zu 90°. Dies würde darauf hindeuten, dass die Kristalle dem hexagonalen System angehören. Pousirewsky fand indessen, dass die Kristalle optisch zweiachsig sind, wobei die Achsenebene parallel der Basis war. Er betrachtete daher das Trimethylcarbinol als rhombisch, aber pseudohexagonal.

Der Alkohol wurde auf die gleiche Weise wie die andern in dieser Abhandlung beschriebenen Stoffe untersucht, und es ergab sich, dass er, wenn er nicht ganz wasserfrei ist, in Gestalt von Nadeln kristallisiert, die mit grosser Geschwindigkeit wachsen, wenn reine Kristallfelder gebildet werden. Einige von ihnen erwiesen sich als isotrop. Bei einer Temperatur nicht weit unter derjenigen des Schmelzpunkts, d. h. mehrere Grade über Null findet eine Umwandlung in eine andere Modifikation statt, die der ersten sehr ähnlich ist. Beide Modifikationen besitzen eine niedrige maximale Doppelbrechung. An der ersten Modifikation ist keine Spaltbarkeit beobachtet worden, und bei der zweiten ist die bei ganz niedriger Temperatur entwickelte Spaltbarkeit unregelmässigen Charakters.

Diese Beobachtungen zeigen, mit denjenigen Pousirewskys verglichen, dass Trimethylcarbinol aus dem geschmolzenen Zustand in hexagonalen Kristallen kristallisiert, die sich schon bei einer Temperatur oberhalb Null in eine sehr ähnliche, aber rhombische Modifikation umwandeln, ohne dass sich die äussere Gestalt der Kristalle verändert. Pousirewskys optische Bestimmungen wurden offenbar bei einer Temperatur unterhalb derjenigen des Umwandlungspunkts ausgeführt, wodurch er zu dem Schluss bewogen wurde, dass das Carbinol rhombisch, pseudohexagonal und nicht wirklich hexagonal war.

Dimethyläther. Dimethyläther wurde durch Einwirkung von Methyl-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 110 (1913).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 109 (1913).

[3]) Butlerow, Lieb. Ann. **162**, 229.

jodid auf Natriummethylat hergestellt, und das Gas durch Verdichten und Fraktionieren gereinigt. Dimethyläther kristallisiert in langen, schmalen Prismen, die parallele Auslöschung zeigen und eine sehr niedrige Doppelbrechung aufweisen. Der Äther ist rhombisch. Es ist keine andere Modifikation oberhalb —200° erhalten worden.

Methyläthyläther. Der Äther wurde durch Wechselwirkung zwischen Methyljodid und Natriumäthylat dargestellt und durch Kondensieren und Fraktionieren gereinigt. Methyläthyläther kristallisiert in prismatischen Säulen von mittelstarker Doppelbrechung. Diese gehören dem monoklinen oder triklinen System an. Es wurde keine andere polymorphe Form oberhalb —200° beobachtet.

Äthyläther. Timmermans[1]) hat kürzlich gefunden, dass zwei Modifikationen von Äthyläther existieren, eine beständige, bei —116·2° schmelzende, und eine unbeständige, bei —123·3° schmelzende. Die Kristallisation der beständigen Modifikation ist früher beschrieben worden[2]). Sie kristallisiert im rhombischen System. Wenn Äther sehr plötzlich abgekühlt wird, wird er glasig, und beim Erwärmen kristallisiert gewöhnlich die unbeständige Modifikation in schönen Sphärolithen, die das „Bertrandsche Kreuz“ zeigen. Diese Form ist viel weniger doppelbrechend als die beständige Modifikation. Wenn die Temperatur weiter steigt, bilden sich Kristallkeime der beständigen Modifikation; diese wächst dann rasch in der unbeständigen Modifikation, ähnlich wie in der flüssigen Phase. Es ist bemerkenswert, dass das Wachstum der beständigen Form oft im Zentrum der Sphärolithe der unbeständigen Form beginnt.

Aceton. Aceton kristallisiert im monoklinen oder triklinen System[3]). Es ist keine polymorphe Umwandlung über —200° beobachtet worden.

Äthylester der Orthokohlensäure. Beim Abkühlen durch Zulassen von flüssiger Luft in das Vakuumgefäss, welches das Kristallisiergefäss umgibt, wird der Äthylester der Orthokohlensäure in der Regel unterkühlt. Bei einer Temperatur zwischen —180° und —200° nimmt die steife Flüssigkeit glasigen Charakter an und wird auf ganz eigenartige Weise rissig, wodurch ein Produkt entsteht, das seinem Aussehen nach den perlitischen vulkanischen Gläsern durchaus ähnlich ist. Wenn die Evakuierung über der flüssigen Luft abgedreht wird, und man das Präparat allmählich wärmer werden lässt, verschwindet die perlitische Struktur.

---

[1]) Bull Soc Chim Belgique **25**, 300 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 109 (1913).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 109 (1913).

Wenn die steife Flüssigkeit zum Kristallisieren gebracht wird, indem man die Wandung des Gefässes mit einem Metalldraht reibt, bildet sich eine sehr grosse Anzahl von Kristallkernen, und diese wachsen sehr langsam. Die Erscheinung hat weitgehend dasselbe Aussehen, wie wenn Magnesiumammoniumphosphat durch Reiben der Gefässwände aus einer Lösung gefällt wird. Wenn das Kristallisiergefäss, in dem sich früher Kristalle gebildet haben, langsam abgekühlt wird, erscheint eine grosse Anzahl isolierter Kristallkerne; diese wachsen bei weiterem Abkühlen zu kleinen Wachstumsstrukturen mit scharfen Grenzlinien. Sie bestehen aus kleinen, flachen, tetragonalen Doppelpyramiden, deren Spitzen durch die Basisfläche abgeschnitten sind. Es finden sich andere Teile, die parallel der Basis gewachsen sind und das Aussehen quadratischer Briefumschläge haben. Diese Teile sind isotrop zwischen gekreuzten Nicols. Soweit unter dem Mikroskop beurteilt werden kann, müssen die Winkel dieser tetragonalen Doppelpyramiden praktisch diejenigen des regulären Oktaeders sein. Der Orthoester ist somit tetragonal und pseudoregulär.

Bei weiterem Abkühlen wird die Flüssigkeit ganz dickflüssig, und die kleinen Oktaeder hören ganz zu wachsen auf, und die Flüssigkeit wird zuletzt ein perlitisches Glas, in dem die „porphyrischen“ Oktaederkristalle eingebettet liegen. Dieses Produkt ist den vulkanischen Gläsern, die porphyrische Feldspate und Quarze enthalten, sehr ähnlich. Wenn man dieses Produkt allmählich wärmer werden lässt, verschwinden zuerst die perlitischen Sprünge im Glase, und dann findet eine Entglasung statt. Hierdurch wird eine ungeheure Anzahl von winzigen Körnchen gebildet, die so klein sind, dass sie kaum voneinander unterschieden werden können und nur durch ihre Wirkung auf das polarisierte Licht als eine kristallisierte „Grundmasse“ erscheinen. Bei höhern Temperaturen nimmt die Grösse dieser Körnchen auf Kosten ihrer Zahl allmählich zu, und das Produkt besteht schliesslich vor dem Schmelzen aus den ursprünglichen, unveränderten porphyrischen Wachstumsstrukturen, eingebettet in einer „hypidiomorph“-körnigen Masse. Wenn wiederum die Schmelze, in der sich die porphyrischen Wachstumsstrukturen bereits gebildet haben, während der Zeit, während welcher die Kristallkeime entstehen und wachsen können, sehr langsam abgekühlt wird, ist es möglich, ein Produkt zu erhalten, das ganz aus den Kristallwachstumsstrukturen besteht.

Diese Kristallisations- und Entglasungserscheinungen sind hier ausführlich beschrieben worden, weil die entstehenden Produkte dem Aussehen nach fast identisch mit einigen der vulkanischen, kieselsäure-

reichen Gesteine sind, deren Strukturgenesis Gegenstand vielfacher Erörterung gewesen ist.

Trimethylen Das Trimethylen wurde auf die von Gustavson[1] beschriebene Weise aus Trimethylenbromid hergestellt. Das Gas wurde gereinigt, indem man es durch Brom leitete und später kondensierte und fraktionierte.

Trimethylen kristallisiert sehr leicht, indem es grosse Kristallfelder bildet. Bei weiterem Abkühlen entwickeln sich zwei Spaltungssysteme, das eine ist parallel den Flächen eines Rhomboeders, das andere parallel der Basis. Die Auslöschung ist parallel der basischen Spaltung und halbiert den Winkel des andern Spaltungssystems. Die Stärke der Doppelbrechung ist in verschiedenen Kristallrichtungen sehr verschieden. Die maximale Doppelbrechung, die ungefähr 0·012 beträgt, zeigt sich an denjenigen Teilen, in denen die basische Spaltung am deutlichsten entwickelt ist. Gewisse Teile sind nahezu isotrop, aber zeigen eine Art von undulöser Auslöschung, und beim Drehen der Nicols sieht man in manchen Fällen schwache bläuliche und gelbliche Farben an Stelle einer bestimmten Auslöschung. Eine Untersuchung solcher Kristallfelder in konvergentem Licht zeigt, dass Trimethylen praktisch einachsig, aber optisch anomal ist.

Die Dispersionserscheinungen im konvergenten Licht deuten darauf hin, dass die Interferenzfigur in Wirklichkeit diejenige eines zweiachsigen Kristalls mit einem äusserst kleinen Achsenwinkel ist, wobei die Achsenwinkel für rotes und für blaues Licht rechtwinklig zueinander stehen, wie bei einigen Sanidinen und beim Brookit, und wie dies auch manchmal bei optisch einachsigen Stoffen, die „optische Anomalien“ zeigen, zu sehen ist. Es scheint, dass der Betrag, bis zu dem sich diese Anomalien im Trimethylen entwickeln, zu einem gewissen Grade von der Geschwindigkeit, mit der die Abkühlung erfolgt, abhängt. Es ist indessen nicht möglich gewesen, ein Kristallfeld zu finden, das eine normale einachsige Interferenzfigur zeigt. — Es ist keine andere polymorphe Modifikation oberhalb — 200° gefunden worden.

Die Schlussfolgerungen, die aus diesen optischen Eigenschaften über das Kristallsystem des Trimethylens zu ziehen sind, gehen dahin, dass es entweder im trigonalen System kristallisiert, aber optisch anomal ist, oder dass es im rhombischen System kristallisiert und pseudotrigonal ist. Das hauptsächlichste Spaltungssystem muss als parallel den Flächen eines flachen Rhomboeders angesehen werden, aber die Kristalle wachsen in der Richtung der horizontalen Achsen, und ein zweites Spaltungs-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 300 (1887).

system parallel der Basis entwickelt sich ebenfalls. Urteilen wir nach der Spaltung, so gelangen wir somit zu dem Schluss, dass der Kohlenwasserstoff trigonal, aber optisch anomal und nicht rhombisch und pseudotrigonal ist; aber ein bestimmter Beweis zugunsten der einen oder andern Alternative kann nicht geliefert werden.

Hexamethylen. Bei rascher Abkühlung verwandelt sich das Hexamethylen in ein rissiges Glas. Langsam abgekühlt, kann es zum Kristallisieren gebracht werden, und wenn es einmal kristallisiert worden ist, kristallisiert es leicht. Es wächst in grossen Dendriten, unter Bildung kubischer Gitterwerke. Die Kristallfelder sind absolut isotrop.

Bei niedriger Temperatur wandelt sich diese kubische Modifikation enantiotrop in eine doppelbrechende Modifikation um, die auf besondere Art in grossen Flecken innerhalb der kubischen Modifikation wächst, ohne dass die von den Kristallformen der ursprünglichen kubischen Modifikation herrührende allgemeine Struktur irgendwie gestört würde. Die maximale Doppelbrechung dieser zweiten Form beträgt ungefähr 0·012.

Methylhexamethylen. Methylzyklohexan wird immer beim Abkühlen glasig, aber wenn die Wand des Kristallisiergefässes mit einem Metalldraht gerieben wird, bevor die abgekühlte Flüssigkeit sehr dickflüssig geworden ist, kann Kristallisation hervorgerufen werden. Es entwickeln sich dann sehr langsam wachsende Spärolithe. Wenn die einmal kristallisierte Masse teilweise geschmolzen und durch Wiederabkühlen des Präparats von neuem kristallisiert wird, bilden sich monokline Prismen.

Die Spaltbarkeit ist parallel dem Prisma und der Basis, und der Winkel zwischen dem Orthopinakoid und der Basis beträgt ungefähr 75°. Der Auslöschungswinkel auf dem Klinopinakoid ist ungefähr 15—20°. Die Kristalle sind häufig einfache Zwillinge nach dem Orthopinakoid, und jede Hälfte zeigt polysynthetische Zwillingsbildung nach der Basis, wodurch eine „Heringsgrätenstruktur“ zustande kommt, ähnlich derjenigen der Pyroxene in den Diabasfelsen des grossen Whin Sill. Es ist keine weitere polymorphe Form oberhalb —200° beobachtet worden.

Benzol. Benzol ist kristallographisch von v. Groth[1]) untersucht worden. Es kristallisiert im rhombischen System. Das Benzol wurde hinsichtlich des möglichen Auftretens anderer polymorpher Modifikationen untersucht, aber es konnte keine Umwandlung in eine andere Form oberhalb —200° entdeckt werden. Es sind auch keine „monotropen“ unbeständigen Modifikationen beobachtet worden.

[1]) Jahresber. d. Chemie 1870, S. 2.

Toluol. Toluol kristallisiert sehr ähnlich wie Benzol. Es ist rhombisch, und es sind oberhalb — 200° keine weitern Modifikationen beobachtet worden.

Paraxylol. Das Paraxylol ist kristallographisch von P. Jannasch[1]) untersucht worden. Es ist monoklin. Eine andere polymorphe Modifikation ist über — 200° nicht beobachtet worden.

Mesitylen. Aus der mässig unterkühlten Schmelze bilden sich Glassphärolithen und kleine, stark doppelbrechende Nadeln. Nachdem das Präparat zum Teil zum Schmelzen gebracht worden ist, erfolgt die Neukristallisation mit grosser Geschwindigkeit, wobei prismatische Kristalle von hoher Doppelbrechung und paralleler Auslöschung gebildet werden. Bei weiterem Abkühlen bilden sich eine sehr deutliche prismatische Spaltbarkeit und eine vielleicht noch besser entwickelte Spaltung parallel der Basis aus, aber es ist keine polymorphe Umwandlung oberhalb — 200° beobachtet worden.

Wenn man indessen die Flüssigkeit stark unterkühlt, bevor die Kristallisation einsetzt, bildet sich eine zweite, unbeständige Modifikation von sehr starker Doppelbrechung. Diese Modifikation ist auch rhombisch und kann in Abwesenheit der stabilen Modifikation geschmolzen und aus der Schmelze neu kristallisiert werden. Die unbeständige Modifikation geht jedoch langsam in die beständige über, sobald diese einmal gebildet ist, und wächst gerade so, wie Kristalle in einer viskosen Flüssigkeit wachsen.

Beide Modifikationen des Mesitylens sind rhombisch.

Hexamethylbenzol. Das Hexamethylbenzol kristallisiert ähnlich wie Benzol in rhombischen Prismen von starker Doppelbrechung. Es ist keine polymorphe Umwandlung oberhalb — 200°, und es sind auch keine unbeständigen Modifikationen beobachtet worden.

Hexachlorbenzol. Hexachlorbenzol kristallisiert ebenfalls in rhombischen Prismen.

Diphenylmethan. Diphenylmethan kristallisiert in rhombischen Nadeln.

Tetraphenylmethan. Tetraphenylmethan kristallisiert aus Benzollösungen in Gestalt von Nadeln[2]). Dank der Freundlichkeit von Professor Gomberg bot sich dem Autor Gelegenheit, das von ihm dargestellte Tetraphenylmethan im polarisierten Licht zu untersuchen. Die Kristalle, die sich bei der Erstarrung aus dem geschmolzenen Zustand bilden, sind ihrem Charakter nach identisch mit denjenigen, die aus

[1]) Lieb. Ann. **171,** 79 (1874).

[2]) A. Gomberg, Ber. d. d. chem. Ges. **30,** 2043 (1897) und **36,** 1090 (1903).

Lösungen kristallisieren. Ihren optischen Eigenschaften nach sind sie rhombisch. Es ist keine andere polymorphe Modifikation oberhalb — 200° beobachtet worden.

Theoretischer Teil.

Zur Erleichterung eines Vergleichs sind die experimentellen Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Substanz	Kristallform bei der Kristallisation aus dem flüssigen Zustand	Polymorphie	
CH_4	kubisch	dimorph	e[1]
CH_3Cl	orthorhombisch od. monoklin	—	
CH_2Cl_2	orthorhombisch	dimorph	e
$CHCl_3$	hexagonal[2]	—	
CCl_4	kubisch	dimorph	e
CH_3Br	monoklin	trimorph	e
CH_2Br_2	orthorhombisch	dimorph	e
$CHBr_3$	hexagonal	dimorph	e
CBr_4	kubisch	dimorph	e
CH_3J	monoklin	—	
CH_2J_2	orthorhombisch	tetramorph	e[3]
CHJ_3	hexagonal	(dimorph?)	
CJ_4	kubisch	—	
$CH_3(NO_2)$	monoklin	—	
$C(NO_2)_4$	kubisch	dimorph	e
$CCl_3(NO_2)$	tetragonal, hexagonal oder orthorhombisch	dimorph	e
CO	kubisch	—	
CO_2	"	—	
CS_2	monoklin oder triklin	—	
COS	tetragonal, hexagonal oder orthorhombisch	—	
$COCl_2$	tetragonal oder hexagonal	dimorph	m
$CH_3 . CH_3$	hexagonal	—	
$CH_2 : CH_2$	monoklin	—	
$CH : CH$	kubisch	dimorph	e
$CH_3 . CH_2 . CH_3$	orthorhomb. oder monoklin	dimorph	e
$CH(CH_3)_3$	hexagonal	—	
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_3$	"	dimorph	e
$CH_3 . (CH_2)_3 . CH_3$	orthorhomb. oder monoklin	—	
$CH_3 . (CH_2)_4 . CH_3$	monoklin oder triklin	—	
$CH_3 . (CH_2)_5 . CH_3$	" " "	—	
$CH_3 . (CH_2)_6 . CH_3$	" " "	—	

[1]) e = enantiotrop; m = monotrop.
[2]) hexagonal schliesst trigonal ein.
[3]) Nach Tammann und Hollemann.

Substanz	Kristallform bei der Kristallisation aus dem flüssigen Zustand	Polymorphie	
$C(CH_3)_4$	kubisch	dimorph	*e*
$CH_3 . OH$	monoklin oder triklin	dimorph	*e*
$C_2H_5 . OH$	orthorhombisch, monoklin oder triklin	—	
$C(CH_3)_3 . OH$	hexagonal	dimorph	*e*
$CH_3 . O . CH_3$	orthorhombisch	—	
$CH_3 . O . C_2H_5$	monoklin oder triklin	—	
$C_2H_5 . O . C_2H_5$	orthorhombisch	dimorph	*m*
$CH_3 . CO . CH_3$	monoklin oder triklin	—	
$C(O . CH_2 . CH_3)_4$	tetragonal (pseudokubisch)	—	
$C(CH_2 . OH)_4$	tetragonal	—	
$CH_2 . CH_2 . CH_2$ (ringförmig)	hexagonal	dimorph	*e*
$CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2$ (ringförmig)	kubisch	—	
$CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH . CH_3$ (ringförmig)	monoklin	—	
C_6H_6	orthorhombisch	—	
$C_6H_5 . CH_3$	„	—	
$1.4\text{-}C_6H_4 . (CH_3)_2$	monoklin	—	
$1.3.5\text{-}C_6H_3(CH_3)_3$	orthorhombisch	dimorph	*m*
$C_6(CH_3)_6$	„	—	
$C_6(Cl)_6$	„	—	
$C(C_6H_5)_4$	„	—	

Wie man aus der Tabelle ersieht, sind über 50 % der untersuchten Stoffe polymorph, und zu dieser Klasse gehören fast alle Substanzen, die nur ein Kohlenstoffatom enthalten. Es erhebt sich daher die Frage, welche der Kristallmodifikationen eines Stoffs ist mit der einen oder andern Form einer andern Substanz oder mit den Kristallen einer Substanz, von der nur eine Modifikation bekannt ist, zu vergleichen? In den meisten der untersuchten Fälle ist sehr wenig über die bei niedriger Temperatur beständige Modifikation bekannt, und daher kann aus praktischen Gründen nur die unmittelbar aus dem flüssigen Zustand auskristallisierende Form in Betracht gezogen werden. Auch vom theoretischen Gesichtspunkt aus scheint es, dass bei einem Vergleich zwischen der Molekularstruktur und Kristallform eines Stoffs die Modifikation, die direkt aus dem flüssigen Zustand auskristallisiert, oder im Falle der Monotropie, die Modifikation vom höhern Schmelzpunkt, die die beständige Form ist, in erster Linie in Betracht gezogen werden sollte, da es wahrscheinlich ist, dass die beim Schmelzpunkt mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht stehende Kristallmodifikation den Molekülen entspricht, die im flüssigen und Gaszustand vorherrschen.

In den meisten Fällen, in denen die vollständige kristallographische Untersuchung eines Stoffs in der Literatur angegeben ist, sind die untersuchten Kristalle durch Kristallisation aus Lösung, entweder bei Zimmertemperatur oder einer nur wenig höhern Temperatur erhalten worden. Die untersuchten Kristalle sind daher oft nicht diejenigen, die unmittelbar aus dem flüssigen Zustand erhalten werden, sondern sie entsprechen einer andern Kristallmodifikation. Ein Beispiel von beträchtlicher Wichtigkeit mag als Erläuterung hierfür dienen. Tetrabromkohlenstoff ist in dem Grothschen Handbuch als monoklin angegeben, da die bei Zimmertemperatur aus Lösungen erhaltenen Kristalle monoklin sind. Beim Erhitzen wandeln sich diese Kristalle bei + 46° in eine reguläre Form um, und die reguläre Form schmilzt unter gewöhnlichen Drucken bei 92·5°. Daher ist in der hier angegebenen Tabelle der Tetrabromkohlenstoff als regulär, aber dimorph aufgeführt. Fälle dieser Art sind zahlreich, und um die Anstellung von Vergleichen zu ermöglichen, sind alle Substanzen, die in dieser Abhandlung erwähnt werden, optisch bei einer Temperatur unmittelbar unter dem Schmelzpunkt untersucht worden, mit der Absicht, festzustellen, ob die in der Literatur beschriebene Modifikation die unmittelbar aus dem flüssigen Zustand gebildete ist, oder ob sie eine andere polymorphe Modifikation darstellt.

In der ersten Serie von Resultaten, die über die Untersuchungen von bei gewöhnlichen Temperaturen gasförmigen oder flüssigen Stoffen veröffentlicht worden sind, wurde hinsichtlich der optischen Methode der Bestimmung des Kristallsystems eines Stoffes kurz darauf hingewiesen, dass es natürlich nicht in allen Fällen möglich ist, durch eine solche Methode zu bestimmen, welchem Kristallsystem ein Stoff angehört, da die Kristalle einiger Substanzen dazu neigen, nur nach gewissen kristallographischen Richtungen zu wachsen. Man wird aus der Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse ersehen, dass es in manchen Fällen tatsächlich nicht möglich gewesen ist, zu ermitteln, welchem Kristallsystem ein Stoff angehört, sondern dass zwei oder drei Alternativen angegeben sind. Es erscheint daher angebracht, darauf hinzuweisen, dass die kristalloptische Methode, obgleich sie Resultate liefert, die in den meisten Fällen die genaue Bestimmung des Kristallsystems eines Stoffes ermöglicht, und obgleich sie auch wertvollen Aufschluss über die allgemeinen Eigenschaften in festem Zustand für Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig oder flüssig sind, gibt, sie nicht beansprucht, eine gewöhnliche vollständige kristallographische Untersuchung ersetzen zu können, sondern in Fällen benutzt werden soll,

die bisher der kristallographischen Untersuchung vollständig unzugänglich gewesen sind, obwohl dieselben vom Gesichtspunkt der allgemeinen Chemie aus grosse Wichtigkeit besitzen. Die experimentellen Ergebnisse dieser Untersuchung und die aus ihnen zu ziehenden theoretischen Schlussfolgerungen müssen von diesem Gesichtspunkt aus beurteilt werden. Um die Erörterung zu erleichtern, werden die Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom zuerst behandelt werden, und danach die Stoffe mit mehrern Kohlenstoffatomen.

a) Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom.

Im Hinblick auf die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs kann man das Methan als die Muttersubstanz ansehen, von der sich alle andern Kohlenstoffverbindungen durch Substitution der Wasserstoffatome ableiten lassen. Die Tetrasubstitutionsprodukte des Methans, in denen alle Substituenten unter sich gleich sind, können ferner, vom Gesichtspunkt des Molekülaufbaus, als dem Methan äquivalent betrachtet werden. Es erhebt sich daher sofort die Frage, ob diesem höchsten Symmetriegrad des chemischen Moleküls eine Kristallform von hoher Symmetrie entspricht, ohne Rücksicht auf die Natur der mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Atome, oder ob der Charakter der vier an das Kohlenstoffatom gebundenen Atome die Kristallform der Verbindung bestimmt. Dies ist natürlich nur ein Sonderfall der allgemeinen Frage, ob die Kristallform eine „additive“ Eigenschaft ist, die von den spezifischen Eigenschaften eines jeden der die Verbindung aufbauenden Bestandteile abhängt, oder ob die Kristallform eine „konstitutive“ Eigenschaft ist, welche nicht von den spezifischen Eigenschaften der Bestandteile abhängt, sondern von der Konstitution der Verbindung.

Kohlenstoff selbst ist in zwei kristallinen Modifikationen bekannt, Diamant und Graphit, der eine regulär, der andere hexagonal. In den Kohlenstofftetraverbindungen: Methan, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrabromkohlenstoff, Tetrajodkohlenstoff, Tetranitromethan und Tetramethylmethan ist das Kohlenstoffatom verbunden mit Wasserstoff, der in elementarem Zustand im regulären System kristallisiert[1]), mit Chlor, das rhombisch ist[2]), mit Brom, das rhombisch ist[3]), mit Jod, das rhombisch ist, dessen Vorkommen in einer monoklinen Form aber ebenfalls beobachtet worden ist, und schliesslich mit den NO_2- und CH_3-Gruppen, über deren eventuelle spezifische Kristalleigenschaften nichts ausgesagt werden kann.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 114 (1913).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 746 (1913).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 749 (1913).

Von allen diesen Verbindungen ist gezeigt worden, dass sie aus dem flüssigen Zustand als reguläre Kristalle kristallisieren. Wenn die spezifischen kristallographischen Eigenschaften der Grundstoffe, — oder richtiger, die Kräfte, die dahin wirken, ein Element auf bestimmte Weise kristallisieren zu lassen — auch das Kristallsystem der Verbindungen des Elements bestimmen würden, müssten wir erwarten, dass von den obigen Verbindungen nur das Methan regulär sein würde, dass aber anderseits der Tetrachlorkohlenstoff, da er aus einem Atom, das im elementaren Zustand regulär ist und vier Atomen, die im elementaren Zustand rhombisch sind, zusammengesetzt ist, einen geringern Symmetriegrad zeigen würde und rhombisch oder möglicherweise tetragonal sein sollte. Aus der hier festgestellten Tatsache, dass alle diese Verbindungen im regulären Kristallsystem kristallisieren, muss daher die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die spezifische Kristallform eines Elements die Kristallform seiner Verbindungen nicht bestimmt, d. h. dass

die Kristallform keine additive Eigenschaft ist.

Dieselbe Folgerung kann auch aus den Tatsachen gezogen werden, dass die Oxyde des Kohlenstoffs und mehrere andere Oxyde regulär sind, obgleich der Sauerstoff, wie kürzlich gefunden wurde, nicht im regulären Kristallsystem kristallisiert.

Das Gesagte bedeutet natürlich nicht, dass die Eigenschaften der Atome selbst, wie sie sich in ihren Kristallformen im elementaren Zustand zu erkennen geben, oder die Kräfte, die bewirken, dass sie im elementaren Zustand in einer bestimmten Form kristallisieren, gar keinen Einfluss auf die Kristallwinkel oder die Kristallform der Verbindungen ausüben. Im Gegenteil, es erscheint fast sicher, dass dies in gewissem Masse zutrifft, obwohl auf sekundäre Weise.

Wir können somit zur Erörterung der Mono-, Di- und Trisubstitutionsprodukte, bei denen die Substituenten untereinander gleich sind, übergehen, unter der Annahme, dass die Kristallform eine konstitutive Eigenschaft ist. Die Monosubstitutionsprodukte CH_3Br, CH_3J, CH_3NO_2 haben sich als monoklin erwiesen, CH_3Cl als rhombisch oder monoklin und CH_3OH als monoklin oder triklin. Die Disubstitutionsprodukte CH_2Cl_2, CH_2Br_2, CH_2J_2 haben sich als rhombisch ergeben; die Trisubstitutionsprodukte $CHCl_3$, $CHBr_3$ und CHJ_3 als hexagonal. Di- und Trinitromethan sind wegen ihrer Unbeständigkeit nicht untersucht worden. Andere Di- und Trisubstitutionsprodukte des Methans, die keine grössern Gruppen, wie der Methankern selbst enthalten, stehen zu einem Vergleich nicht zu Gebote.

Wir beobachten somit, dass, wenn ein Wasserstoffatom in dem regulär kristallisierenden Methan durch irgendein anderes einwertiges Atom oder eine solche Gruppe substituiert wird, die entstehende Verbindung in einem der Kristallsysteme von verhältnismässig niedriger Symmetrie kristallisiert. Durch eine solche Substitution wird das symmetrisch gebaute Methanmolekül, das aus einem Kohlenstoffatom mit vier darum gruppierten Wasserstoffatomen besteht, in ein hochgradig unsymmetrisches Molekül verwandelt, in welchem das Kohlenstoffatom in drei räumlichen Richtungen von drei Wasserstoffatomen und in der vierten von einem viel grössern Atom oder einer viel grössern Gruppe umgeben ist. Wenn dann noch ein weiteres Wasserstoffatom durch ein gleiches Atom oder eine gleiche Gruppe, wie bei der ersten Substitution, ersetzt wird, vermindert sich der durch die Einführung des ersten Substituenten im Molekül hervorgerufene Kontrast, da das Molekül jetzt aus einem Kohlenstoffatom, das von zwei untereinander identischen Atompaaren umgeben ist, besteht. Infolgedessen zeigt die Kristallform dieser Disubstitutionsprodukte, die rhombisch sind, einen höhern Symmetriegrad, als diejenige der meist monoklinen Monosubstitutionsprodukte. Durch Einführung eines dritten Substituenten wird die Symmetrie des Moleküls noch weiter erhöht, denn es besteht jetzt aus dem zentralen Kohlenstoffatom, das von drei grossen, miteinander identischen Atomen oder Gruppen und dem verbleibenden Wasserstoffatom umgeben wird. Die dominierende Rolle der drei Substituenten offenbart sich an der hexagonalen Kristallform dieser Stoffe. Wenn dann das letzte Wasserstoffatom auf ähnliche Weise substituiert wird, erhalten wir das Tetrasubstitutionsprodukt mit einem symmetrisch gebauten Molekül, ähnlich demjenigen des Methans selbst. Alle diese Tetrasubstitutionsprodukte kristallisieren, ähnlich dem Methan, im regulären System. Das Kristallsystem der Substitutionsprodukte des Methans hängt somit vollständig von der Symmetrie des chemischen Moleküls selbst ab, und alle Symmetrieänderungen des Moleküls, die infolge der Substitution eines einwertigen Atoms oder einer einwertigen Gruppe durch eine andere im Molekül platzgreifen, werden durch eine entsprechende Änderung der Kristallsymmetrie wiedergegeben. Daher kann die Schlussfolgerung gezogen werden:

Die Kristallsymmetrie der einfachen Kohlenstoffverbindungen ist eine konstitutive Eigenschaft, die durch die Symmetriebedingungen ihres chemischen Moleküls bestimmt wird.

Die übrigen Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom enthalten die zweiwertigen Atome *O* oder *S*. Die Atome dieser Moleküle liegen in

einer Ebene, und es ist nicht möglich, von einem grössern oder geringern Symmetriegrad im Aufbau solcher Moleküle zu sprechen, da sie an sich von solch einfacher Konstitution sind. Es ist daher nicht überraschend, dass Moleküle, wie CO und CO_2, im regulären System kristallisieren. Man könnte erwarten, dass CS_2 ähnlich wie CO_2 kristallisieren sollte, aber dies ist nicht der Fall, denn die CS_2-Kristalle besitzen einen niedrigen Symmetriegrad. COS hinwieder steht hinsichtlich der Kristallsymmetrie zwischen CO_2 und CS_2. $COCl_2$ jedoch steht nicht zwischen CO_2 und CCl_4, da diese beiden regulär sind, während $COCl_2$ tetragonal oder hexagonal ist.

b) Allgemeine Betrachtungen über die Eigenschaften und die Symmetrie des chemischen Moleküls.

In der obigen Erörterung der Beziehung zwischen der Molekular- und der Kristallsymmetrie der Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom sind die chemischen Moleküle als Gefüge behandelt worden, die des Besitzes eines bestimmten Symmetriegrades fähig sind[1]). Das bedeutet natürlich nicht, dass den Atomen eine absolut feste Stellung in einer Art von starrem Gebäude, das das Molekül bildet, zugeschrieben wird. Um einem Molekül einen bestimmten Symmetriegrad zusprechen zu können, genügt es, anzunehmen, erstens, dass die Atome innerhalb des Moleküls an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden sind und zu diesem durch die vier Valenzkräfte des Kohlenstoffatoms in Verbindung mit den Valenzkräften der mit ihm verbundenen Atome hingezogen werden, und zweitens, dass das Atom von jedem Element in dem Molekül einen gewissen, bestimmten Raumbetrag einnimmt, — der unter Benutzung eines schon in ähnlichem Sinne von Barlow und Pope[2]) und von Richards[3]) gebrauchten Ausdrucks — die „Wirkungssphäre der Atome" genannt werden kann. Auf diese Weise entsteht eine Anhäufung von Atomen oder Atomwirkungssphären, die so eng wie möglich aneinander gedrängt sind. Die Frage, wie das Atom selbst aufgebaut ist, oder ob seine materielle Masse den ganzen Raum der Wirkungssphäre einnimmt oder nicht, oder ob die materielle Masse sich bewegt oder unbewegt bleibt, sind unwesentlich für die gegenwärtige Erörterung der Symmetrie des chemischen Moleküls. Es sei indessen kurz darauf hingewiesen, dass

---

[1]) Hinsichtlich früherer Erörterungen über die Symmetrie chemischer Moleküle vergleiche Bischoffs Handbuch der Stereochemie, und Le Bel, Bull. Soc. Chim. [3] **3**, 790 (1890).

[2]) Journ. Chem. Soc. **89**, 1675 (1906); **91**, 1150 (1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 169, 597 (1902).

vom Standpunkte der Korpuskulartheorie[1]) es nicht unwahrscheinlich ist, dass die Atome im Molekül, das als Ganzes schwingt, relativ zueinander in verhältnismässiger Ruhe bleiben. Wir müssen annehmen, dass die Elektronen, aus denen die Atome nach dieser Theorie aufgebaut sind, sich in rascher Rotation um ein gemeinsames Zentrum befinden, und dass diese schnelle Rotation der Elektronen gryoskopisch wirkt und dadurch der Stellung der Atome Stabilität verleiht. Aus einer solchen Vorstellung des Aufbaus des Atoms folgt eine verhältnismässig beständige gegenseitige Anordnung der Atome im Molekül.

Es bleibt ferner die Frage der Kristallmoleküle zu besprechen. In der Kristallographie wird häufig ein Unterschied zwischen dem chemischen und dem Kristallmolekül gemacht, welch letzteres als aus einer grossen Anzahl chemischer Moleküle zusammengesetzt betrachtet wird. Es besteht kein experimenteller Beweis für die Existenz solcher „Kristallmoleküle“ oder für ihre, durch die Zahl der chemischen Moleküle, gemessene Grösse. Wenn indessen derartige „Kristallmoleküle“ existieren, würde die Erörterung in dieser Abhandlung in keiner Weise dadurch beeinflusst werden, denn die „Kristallmoleküle“ müssen als kleine Kristalleinheiten des vollentwickelten Kristalles selbst und infolgedessen als demselben Kristallsystem wie er angehörig betrachtet werden. Alles, was für die Beziehung zwischen dem chemischen Molekül und der Kristallform einer Verbindung gilt, würde daher auch auf die Beziehung zwischen dem chemischen und dem „Kristallmolekül“ anwendbar sein.

In der vorangehenden Erörterung der Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom ist die Symmetrie des chemischen Moleküls in einer ganz allgemeinen Weise behandelt worden. Die Symmetrie eines Moleküls kann indessen bestimmter definiert werden durch Benutzung der Symmetriedefinitionen, die beim Studium der Kristalle entwickelt worden sind[2]). Wenn wir nun die Kohlenstoffverbindungen mit nur einem Kohlenstoffatom, die hier untersucht worden sind, vom Standpunkte der Art der Symmetrieelemente, durch die sie charakterisiert werden, betrachten, bemerken wir, dass Methan, CCl_4, CBr_4 und CJ_4 das darstellen, was wir den tetraedrischen Symmetriefall nennen können, da das Molekül

[1]) Vgl. J. J. Thomsen, The Structure of the Atom, Phil. Mag. 237 (1904); Nagaoka, Phil. Mag 445 (1904); J. W. Nicholson, Month. Not. Roy. Astr. Soc. 72, 49 (1912); E. Rutherford, Phil. Mag. Mai 1911, S. 669 und Okt. 1912, S. 461.

[2]) Es wird hier die Definition der Symmetriegesetze und die Terminologie der Symmetrieelemente, wie sie in Groths „Physikalischer Kristallographie“ angegeben werden, benutzt.

vier dreizählige und drei zweizählige Symmetrieachsen und sechs Symmetrieebenen enthält. Ein Kristall vom entsprechenden Symmetriegrad gehört zum regulären System, in welchem, wie gefunden, die obigen Stoffe demgemäss auch kristallisieren. Das Molekül einer Verbindung wie $C(NO_2)_4$ wird durch die gleichen Symmetrieelemente charakterisiert sein wie CH_4, da die drei Atome in der Nitrogruppe in einer einzigen Ebene liegen müssen und daher die Symmetrie des Moleküls nicht ändern werden, wenn sie an Stelle des H oder der Halogene eingeführt werden. Dass dieser Stoff CN_4O_8 im regulären System kristallisiert, ist deshalb von erheblichem Interesse.

In einem Tetrasubstitutionsprodukt von der Art CR_4 nimmt jeder der vier Substituenten den gleichen Raum ein, und einerlei, ob der von den vier Substituenten gemeinsam eingenommene Gesamtraum der gleiche ist, wie der von den vier Wasserstoffatomen im Methan eingenommene, oder nicht, oder ob die Wirkungssphäre des zentralen Kohlenstoffatoms infolge der die Atome gegenseitig anziehenden Kräfte (der Valenzkräfte) oder infolge der Zusammenpackung der Atomwirkungssphären geändert wird oder nicht, so bleibt die Symmetrie des Moleküls die gleiche. Wenn aber ein Substituent X von anderer Natur eingeführt wird, erhebt sich die Frage, ob dieser einen andern Raumbetrag (d. h. ein anderes Atomvolumen) einnimmt, als den von R ausgefüllten oder nicht, und ob die spezifischen Eigenschaften der Wirkungssphäre von X in irgend einer Hinsicht die Wirkungssphären des Kohlenstoffatoms und der übrigen drei Atome R ändern werden. Angenommen, dass der Substituent den gleichen Raumbetrag einnimmt, so würde offenbar die Symmetrie in keiner Weise geändert werden, und infolgedessen könnten wir erwarten, dass sich alle einfachen Substitutionsprodukte des Methans als regulär erweisen sollten, wie das Methan selbst und seine Tetrasubstitutionsprodukte vom Typus CR_4. Dies ist indessen nicht der Fall, und wir müssen daher schliessen, dass ein in das Molekül eingeführter Substituent X entweder nicht notwendig denselben Raum wie R einnimmt, oder dass er auf irgend welche Weise die Wirkungssphären des Kohlenstoffatoms beeinflusst. Falls der Substituent X nur einen verschiedenen Raumbetrag einnimmt, aber die Wirkungssphäre des Kohlenstoffatoms nicht ändert, würden alle derartigen Substitutionsprodukte CR_3X ein Molekül von trigonaler Symmetrie besitzen[1]), und wir würden erwarten, dass diese Substitutionsprodukte im trigonalen (oder hexagonalen) System kristallisieren und sich voneinander

[1]) Eine trigonale durch C und X gehende Symmetrieachse und drei durch diese Achse gehenden Symmetrieebenen.

hauptsächlich durch das Verhältnis ihrer Hauptachse zu den Seitenachsen unterscheiden. Wenn indessen der Substituent die Wirkungssphäre des Kohlenstoffatoms, wegen der gegenseitigen Anziehung zwischen diesen Atomen, beeinflusst, so wird die Wirkungssphäre des Kohlenstoffatoms und wahrscheinlich auch diejenige des Substituenten selbst deformiert werden, infolge wovon die Valenzrichtung $C—X$ im Vergleich zu der entsprechenden Valenzrichtung im Molekül CR_4 verändert werden kann. Das Molekül des Substitutionsprodukts CR_3X wird in solchem Fall nur eine Symmetrieebene, aber keine Symmetrieachsen besitzen, und wir können bei einem derartigen Stoff Kristallisation im monoklinen System erwarten.

Nun zeigen die experimentellen Ergebnisse, dass die Methansubstitutionsprodukte vom Typus CH_3R in der Regel monoklin, die Substitutionsprodukte vom Typus CHR_3 hingegen hexagonal (oder trigonal) sind. Das heisst: wenn das Atomvolumen der Gruppe X in CR_3X gross ist im Vergleich mit demjenigen von R (R ist in diesem Falle H) und von C, findet eine solche Verzerrung der Richtung der Valenzkraft $C—X$ statt, wenn aber das Atomvolumen der Gruppe X klein ist im Vergleich zu demjenigen von R (R ist in diesem Falle Cl, Br, J), zeigt sich keine Verzerrung der Valenzrichtung $C—X$ an der Kristallform der Substitutionsprodukte.

Von dem Unterschied zwischen der Kristallform der untersuchten Monosubstitutionsprodukte und der der Trisubstitutionsprodukte gelangen wir somit zu dem Schluss, dass

> die Eigenschaften (die Masse) der vier Atomwirkungssphären, die mit dem Kohlenstoffatom verbunden sind, bis zu einem gewissen Grade von Einfluss auf die Wirkungssphäre des Kohlenstoffatoms sind, wodurch die Symmetrie des Moleküls beeinflusst werden kann. Die spezifischen Eigenschaften der mit dem Kohlenstoffatom verbundenen Atome beeinflussen so indirekt die Kristallform des Stoffs.

Wenden wir uns dann den Disubstitutionsprodukten zu, so finden wir wieder, dass, falls die Substituenten X in einem Stoffe CR_2X_2 den gleichen Raumbetrag ausfüllen wie die Atome R, und die Wirkungssphäre des Kohlenstoffatoms nicht auf andere Weise beeinflussen als R, ein solches Disubstitutionsprodukt regulär sein sollte. Wenn dagegen die von R und X eingenommenen Volumina verschieden sind, oder wenn die Wirkung auf die Atomwirkungssphäre des zentralen Kohlenstoffatoms von verschiedener Ordnung ist, wird das Molekül CR_2X_2 rhombische Symmetrie zeigen und eine zweifache Symmetrieachse und

zwei Symmetrieebenen, die durch die Achse hindurchgehen, aber voneinander verschieden sind, besitzen. Dies ist es, was tatsächlich stattfindet: Die untersuchten Disubstitutionsprodukte haben sich alle als rhombisch erwiesen.

Die Schlüsse, zu denen wir hinsichtlich des gegenseitigen Einflusses der „Wirkungssphäre" der verschiedenen Atome aufeinander gelangen, sind vom Standpunkte der Theorie der Kompressibilität der Atome, die von Richards[1]) vorgeschlagen worden ist, und von der er gezeigt hat, dass sie so viele der mit den Eigenschaften der Atome verknüpften Erscheinungen auf befriedigende Weise erklärt[2]), nicht überraschend. In der Tat können die hier angegebenen Resultate als ein weiterer Beweis für den Wert der Theorie der kompressiblen Atome in ihrer Anwendung auf das Studium der Kristallform betrachtet werden, ein Wert, auf den kürzlich Richards in einer Abhandlung über: „The chemical significance of crystalline form" (Die chemische Bedeutung der Kristallform)[3]), hingewiesen hat. In allen hier untersuchten Beispielen von Stoffen des Typus CR_3X ist der Unterschied zwischen dem Atomvolumen eines jeden der Substituenten und demjenigen des Wasserstoffs sehr gross, und alle Substituenten haben auch ein grösseres Atomvolumen als das Kohlenstoffatom. Es stehen indessen vorderhand nicht genügend viel experimentelle Resultate zur Verfügung, um die Beantwortung der Frage zu gestatten, ob die Grösse eines Atoms an sich ausreichend ist, um eine Ablenkung der Richtung, nach welcher die Valenzkraft des Kohlenstoffatoms wirkt, von der Richtung in einem regulären Tetraeder, hervorgerufen, oder ob die spezifischen Eigenschaften (Aufbau, Form) des Atoms die wirkliche Ursache dieser Ablenkung sind[4]). Da, wie Richards gezeigt hat, die Kompressibilität der Ele-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 169 und 597 (1902).

[2]) „Faraday Lecture", Journ. Chem. Soc. **99**, 1201 (1911).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 381 (1913).

[4]) Es mag auch bemerkt werden, dass die Kristallsysteme nicht sehr scharf voneinander getrennt sind, sondern dass Formen, die eine „Pseudosymmetrie" eines höhern Systems zeigen, häufig auftreten. Es gibt Formen, die eine Art von Zwischenstellung zwischen mehrern andern Formen einnehmen, und eine kleine Verzerrung in der einen oder andern Hinsicht reicht daher in solchen Fällen aus, eine Veränderung entweder zu einem höhern oder einem niedrigern Symmetriegrad herbeizuführen. Der Fall einer trigonalen Pyramide ist von besonderem Interesse und sei daher als Beispiel angeführt: eine kleine Verzerrung nach einer Richtung kann entweder zu einer regulären, einer orthorhombischen oder einer monoklinen Symmetrie führen. Bei grossen Molekülen insbesondere müssen wir erwarten, dass Änderungen der Kristallsymmetrie Platz greifen können, z. B. wenn ein Substituent von unsymmetrischem Bau an Stelle eines symmetrisch gebauten Radikals eingeführt

mente, ebenso wie das Atomvolumen, eine periodische Funktion ist, können wir auch erwarten, dass der Einfluss, den ein Substituent auf die Kristallsymmetrie ausübt, nicht nur von seiner absoluten Masse abhängen wird, sondern eine periodische Funktion der Masse sein kann.

c) Verbindungen mit mehrern Kohlenstoffatomen.

Wenn das einfachste Kohlenstoffradikal, die Methylgruppe CH_3, folgeweise in das Methanmolekül eingeführt wird, so dass die Stellen der vier Wasserstoffatome eingenommen werden, erhalten wir Äthan, Propan, Trimethylmethan und Tetramethylmethan. Wie man aus der Tabelle auf S. 151 ersieht, ist Äthan hexagonal, Propan wahrscheinlich rhombisch, Trimethylmethan hexagonal und Tetramethylmethan regulär. Die Kristallsymmetrie dieser Kohlenwasserstoffe entspricht somit dem Symmetriegrad ihrer Moleküle. In diesem Falle ist sowohl das Mono- als das Trisubstitutionsprodukt hexagonal (oder trigonal). Das Molekül des Äthans ist aber insofern eigentümlich, als der Substituent identisch ist mit dem übrigbleibenden Kern der Verbindung, in die er eintritt, und ein Molekül dieser Art besitzt infolgedessen einen höhern Symmetriegrad, als irgendein anderes Monosubstitutionsprodukt CH_3R.

Bei längern Kohlenstoffketten kann man den Molekülen in vielen Fällen einen verschiedenen Symmetriegrad zuschreiben, je nachdem, welchen Teil des Moleküls man als den Substituenten betrachtet; z. B. kann man Propan als Dimethylmethan betrachten — wie dies oben geschah — d. i. als ein Disubstitutionsprodukt oder als Äthylmethan $CH_3 . C_2H_5$. Nach der ersten Alternative würde die Symmetrie des Moleküls rhombisch, nach der zweiten monoklin sein. Es scheint in Fällen dieser Art richtig zu sein, anzunehmen, dass das Molekül wirklich den höchsten Symmetriegrad besitzt, der ihm beigemessen werden kann. Die Symmetrie einer langen Kohlenstoffkette wird auch weitgehend davon abhängen, auf welche Weise die Atome in einer solchen Kette zusammengedrängt sind. Von den Kohlenwasserstoffen, die derartige lange Ketten enthalten, kristallisiert n-Butan, ähnlich dem Äthan, im hexagonalen System; n-Hexan und n-Oktan sind dagegen monoklin oder triklin. Die experimentellen Resultate betreffs n-Pentan und n-Heptan sind weniger bestimmt, aber jedenfalls erscheint es sicher, dass die normalen, mehr als vier Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenwasserstoffe alle in den Systemen geringster Symmetrie kristallisieren. Es ist bemerkenswert, dass die beiden niedrigsten

wird, oder wenn ein Atom von grossem Atomvolumen an die Stelle eines Atoms von kleinem Atomvolumen gelangt.

Glieder der Reihe mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in bezug auf die Kristallform übereinstimmen und sich von den Gliedern mit einer ungeraden Kohlenstoffatomzahl unterscheiden. Dies bildet eine Analogie mit ihrem Verhalten hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte, denn die niedrigern Glieder der Reihe bilden zwei verschiedene Gruppen; die Reihe mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen schmilzt, wie wohlbekannt ist, bei einer verhältnismässig höhern Temperatur, als die Reihe mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül.

Im Tetramethylmethan ist jede der mit dem zentralen Kohlenstoffatom verbundenen vier Gruppen selbst ein Körper im Raum. Da indessen die Gruppe CH_3 symmetrisch gebaut ist, wird die Symmetrie des Methanmoleküls nicht vermindert, sondern im Gegenteil erhöht. Dass Tetramethylmethan im regulären System kristallisiert, kann daher als eine wichtige Bestätigung der Theorie betrachtet werden. — Wenn hingegen eines der Wasserstoffatome in jeder Methylgruppe durch irgendein anderes Atom oder eine andere Gruppe substituiert wäre, sollten wir erwarten, dass das entstehende Produkt nicht im regulären System kristallisieren würde, da die vier Gruppen nicht mehr an sich von symmetrischem Bau wären. Wir können daher erwarten, dass Tetraäthylmethan und Tetrapropyl- oder Isopropylmethan nicht regulär sein werden, während für das symmetrische Tetrabutylmethan dies wieder zutreffen wird. Diese Kohlenwasserstoffe sind noch nicht synthetisch dargestellt worden. Man kann indessen den Pentaerythrit, $C(CH_2OH)_4$, als Tetramethylmethan betrachten, in dem ein Wasserstoffatom in jeder Methylgruppe durch die OH-Gruppe ersetzt worden ist, wodurch diesen vier Gruppen ein unsymmetrischer Bau erteilt wird. Infolge hiervon enthält das Molekül nur eine vierzählige Symmetrieachse und vier Symmetrieebenen, an Stelle von vier dreizähligen Achsen, drei zweizähligen Achsen und sechs Symmetrieebenen. Nun kristallisiert Pentaerythrit im tetragonalen System, was in vollkommener Übereinstimmung mit dem Vorhandensein einer vierzähligen Symmetrieachse im Molekül steht. Hinsichtlich des Tetraäthylesters der Orthokohlensäure $C(O.CH_2.CH_3)_4$ liegt der Fall sehr ähnlich. Die Einführung des Ester-Sauerstoffatoms wird die Symmetrie des Moleküls im Vergleich zu $C(CH_3)_4$ wahrscheinlich nicht ändern, aber die $-CH_2CH_3$-Gruppe ist nicht von symmetrischem Bau, und infolgedessen besitzt das Molekül nur eine vierzählige Symmetrieachse und vier Symmetriebenen. In Übereinstimmung hiermit ist der Ester tetragonal, aber die Analogie im Bau des Moleküls mit demjenigen des Tetramethylmethans wird auch durch die pseudoreguläre Form angedeutet. Der Methylester der Orthokohlensäure würde wahrscheinlich im

regulären System kristallisieren, doch ist dieser Stoff noch nicht dargestellt worden.

In der Klasse der Alkohole ist der Trimethylcarbinol von Interesse, da sein Molekül eine dreizählige Symmetrieachse enthält. In Übereinstimmung hiermit kristallisiert er im hexagonalen System. Von den Äthern ist der einfachste, der Dimethyläther $CH_3 . O . CH_3$, rhombisch. Er ist sehr ähnlich wie Äthan gebaut, aber infolge der Einführung des O-Atoms können die Atome im Molekül wahrscheinlich nicht so symmetrisch zusammengedrängt sein, wie beim Äthan, und das Ergebnis hiervon ist, dass der Äther in einem System niedrigerer Symmetrie kristallisiert, als das Äthan. Wenn man eines der Wasserstoffatome durch die Methylgruppe ersetzt, erhält man den Methyläthyläther, in dem die durch das O-Atom des Dimethyläthers gehende Symmetrieebene nicht mehr existiert. Dieser Äther ist monoklin. Wenn dann ein Wasserstoffatom in der andern Methylgruppe durch eine Methylgruppe ersetzt wird, werden die beiden mit dem Äther—Sauerstoff verbundenen Gruppen wieder identisch; das Substitutionsprodukt, der Diäthyläther, kristallisiert im rhombischen System. Der Einfluss des Symmetriegrades des chemischen Moleküls auf die Kristallform der Substanz zeigt sich somit auch deutlich an den Äthern.

Von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist Äthylen monoklin, Acetylen dagegen regulär. Die Atome im Acetylen werden wegen der dreifachen Bindung der Kohlenstoffatome wahrscheinlich alle in einer geraden Linie liegen, und es ist daher nicht überraschend, dass dieser Stoff auf symmetrische Weise kristallisiert. Dies trifft auch für andere einfache Verbindungen mit dreifacher Bindung zu; so ist $K . C \vdots N$ regulär. Dijodacetylen, $CJ \vdots CJ$, wie man es aus Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur erhält, ist rhombisch, dies ist indessen wahrscheinlich eine Modifikation, welche der bei niedrigen Temperaturen beständigen, doppelbrechenden Modifikation des Acetylens entspricht.

Äthylen tritt nur in einer Modifikation, die monoklin ist, auf, und demselben System gehören Äthylendijodid, $CHJ : CHJ$, und Äthylentetrajodid, $CJ_2 : CJ_2$, wie man sie bei gewöhnlicher Temperatur aus Lösung erhält, an. Äthylen und das Tetrajodid enthalten nur Substituenten, die untereinander gleich sind. Die Ursache des niedrigen Symmetriegrades der Kristallform dieser beiden Stoffe muss daher in einem deformierenden Einfluss der Äthylenbindung gesucht werden. Indessen ist weiteres experimentelles Material über diesen speziellen Punkt wünschenswert.

Von den hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen sind nur Tri-

methylen, Hexamethylen und Methylhexamethylen untersucht worden, da die andern Polymethylene leider nicht leicht zugänglich sind, und ihre Herstellung speziell für eine Untersuchung der vorliegenden Art einen zu grossen Zeitverlust bedeutet haben würde.

Im Trimethylen müssen die drei, den Ring bildenden Kohlenstoffatome notwendig in einer Ebene liegen, und wir müssen daher erwarten, dass das Molekül eine trigonale Symmertieachse besitzen und im trigonalen System kristallisieren wird. Soweit die optische Untersuchung einen Schluss zulässt, ist dies auch der Fall. Hexamethylen ist regulär. Von den Hexasubstitutionsprodukten $C_6H_6Cl_6$ und $C_6H_6Br_6$ existieren sowohl Cis- wie Transformen. Die als „Cisform“ beschriebene Form des Hexachlorids ist pseudoregulär, und die als „Transform“ beschriebene monoklin. Die hier als pseudoregulär bezeichnete Form des Hexachlorids ist einer von denjenigen Stoffen, bei denen es, wegen der von ihnen aufgewiesenen optischen Anomalien, äusserst schwierig ist, festzustellen, welchem von zwei Kristallsystemen sie wirklich angehören. Die Kristalle sind, der goniometrischen Messung nach, regulär, aber die optischen Eigenschaften zeigen an, dass die Kristalle hexagonal sind. Die entsprechende Form des Hexabromids ist auch in ihren optischen Eigenschaften regulär. In diesem Falle liegen offenbar ganz besondere Umstände vor — wahrscheinlich herrührend von der Art, wie die Atome in einem solchen Molekül zusammengedrängt sind —, welche es den Molekülen ermöglichen, einen höhern Grad der Kristallsymmetrie anzunehmen, als den hexagonalen, der dem wirklichen Symmetriegrad des Moleküls entsprechen würde, wenn wir annehmen, dass die sechs Kohlenstoffatome alle in einer Ebene liegen. Falls eines der Wasserstoffatome in einem solchen Molekül hexagonaler Symmetrie substituiert wird, verwandelt sich die Symmetrie in eine monokline. Ein Beispiel hierfür gewährt Monomethylhexamethylen, das tatsächlich monoklin ist.

Wir wenden uns dann den aromatischen Verbindungen zu. Benzol selbst ist rhombisch. Toluol ist ebenfalls rhombisch, und somit beeinflusst der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe das Kristallsystem nicht. Eine Disubstitution in der Parastellung indessen verzerrt die orthorhombische Symmetrie des Benzolkerns: Paraxylol ist monoklin. Wenn mehrere Methylgruppen in symmetrischer Stellung in das Benzolmolekül eintreten, wird die Kristallsymmetrie nicht verändert: Mesitylen und Hexamethylbenzol sind rhombisch.

Nach der Zusammensetzung C_6H_6 könnte man erwarten, dass Benzol selbst hexagonal sein sollte. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Doppelbindungen oder die besondere Anordnung der Valenzkräfte im Benzol-

kern, welche dieselbe nun auch sein mag, hier wie im Falle der Äthylenderivate, dahin wirken, einen niedrigern Symmetriegrad des Moleküls zu verursachen, als man erwarten möchte. Da der Bau des Benzolkerns selbst, durch den Ersatz der Wasserstoffatome nicht verändert wird, und da die Phenylgruppe überdies eine Gruppe von verhältnismässig grosser Masse ist, werden sich diejenigen Umstände, die die Symmetrie des Benzols selbst beeinflussen, auch in ihrer Wirkung auf die Symmetrie der Verbindungen, in die das Phenyl als Substituent eintritt, offenbaren. Wenn wir somit die aufeinanderfolgenden Substitutionsprodukte des Methans, in denen die Phenylgruppe der Substituent ist, betrachten, haben wir Toluol, $CH_3 . C_6H_5$, Diphenylmethan, $CH_2(C_6H_5)_2$, Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$ und Tetraphenylmethan, $C(C_6H_5)_4$, die alle rhombisch sind. In allen diesen Fällen ist der Kern der Muttersubstanz sehr klein im Vergleich mit der Phenylgruppe oder den Phenylgruppen, und er ist daher von sehr geringem „morphotropischen Einfluss" auf die Symmetrie der Phenylgruppen, die vorherrschend bleibt.

Isomorphie, Morphotropie und Enantiomorphie vom Standpunkt der Theorie.

In der Einleitung dieser Abhandlung ist darauf hingewiesen worden, dass die Erscheinungen der Isomorphie, Morphotropie und Enantiomorphie, jede für sich, das Bestehen einer allgemeinen Beziehung zwischen den Kristalleigenschaften eines Stoffes und seiner chemischen Konstitution anzeigten, obgleich früher nicht genügend Daten bekannt waren, die dazu hätten dienen können, eine Theorie aufzustellen, welche das durch diese Erscheinungen gesondert erbrachte Beweismaterial verbindet und erklärt. Wenn die in den vorangehenden Abschnitten gewonnenen theoretischen Anschauungen über die gegenseitige Abhängigkeit der chemischen Konstitution und der Kristallform der einfachern organischen Substanzen richtig sind, müssen sie uns nicht nur in den Stand setzen, eine Erklärung der Isomorphie komplizierter Substanzen und der Erscheinungen der Morphotropie und Enantiomorphie, sondern auch der gegenseitigen Beziehung dieser drei Erscheinungen zu geben.

Vergleichen wir zwei isomorphe Stoffe miteinander, so finden wir, dass ihre Moleküle sich nur insofern unterscheiden, als ein Atom eines gewissen Elementes im einen, im andern durch ein Atom eines chemisch verwandten Elementes ersetzt ist. Der allgemeine Bau des Moleküls und seine Symmetrie werden durch eine derartige Substitution nicht in Mitleidenschaft gezogen. Wenn indessen an Stelle eines Atoms

derselben Valenz und von ähnlichen Eigenschaften ein Atom anderer Valenz und von vollkommen verschiedener Natur eingeführt wird, so werden die Wirkungssphären der übrigen Atome im Molekül genügend stark berührt werden, um Änderungen allgemeinerer Art in den Symmetriebedingungen des Moleküls hervorzubringen, und das Produkt wird sich infolgedessen nicht mehr als isomorph mit der Muttersubstanz erweisen. Die Erscheinungen der Isomorphie erklären sich somit durch die Tatsache, dass Elemente, die sich isomorph ersetzen können, genügend ähnlich sind, um beim gegenseitigen Ersatz keine Änderung der Symmetrie des Moleküls hervorzurufen. Die sich isomorph ersetzenden Atome besitzen jedoch verschiedene Atomvolumina, und wir müssen daher erwarten, dass der von ihnen eingenommene Raumbetrag sich an den Kristalldimensionen der Stoffe offenbaren wird. Nun tritt gerade dieses in isomorphen Reihen ein: Die genauen Messungen von Tutton haben gezeigt, dass sich die Änderung der Kristalldimensionen isomorpher Stoffe, selbst bis auf den numerischen Wert, aus dem Raum, der von den sich isomorph ersetzenden Atomen eingenommen wird, ableiten lassen.

Auf ganz analoge Weise werden die Erscheinungen der Morphotropie durch die Theorie der gegenseitigen Abhängigkeit von Kristall- und von Molekularsymmetrie erklärt. Wenn ein Atom oder Radikal in einem verhältnismässig grossen Molekül durch ein anderes Atom oder Radikal ersetzt wird, findet eine mehr oder weniger starke Deformation der Atomwirkungssphären statt, je nachdem der neue Substituent dem ursprünglichen Atom oder Radikal mehr oder weniger ähnlich ist. Die Substitution wird sich an einer allmählichen Änderung der Kristallform in eine von der Form der ursprünglichen Muttersubstanz immer stärker abweichende zu erkennen geben, in dem Masse, als sich der Substituent von dem ursprünglichen Substituenten in bezug auf den Charakter oder die Kristallsymmetrie immer stärker unterscheidet, oder die Masse der Substanz im Vergleich zu derjenigen des Kerns, in die er eintritt, grösser wird.

Diese Umstände geben auch eine Erklärung für die Tatsache, dass einige Stoffe von ziemlich komplizierter Konstitution im regulären System kristallisieren: sie enthalten eine verhältnismässig grosse Anzahl von Atomen und Radikalen so verteilt, dass das Molekül genügend symmetrisch gestaltet wird, um es zur Kristallisation im regulären System zu veranlassen, und die unsymmetrischen Atomgruppierungen, die in einem solchen Molekül enthalten sein können, sind nicht von ausreichend starkem „morphotropischen Einfluss“, um eine Änderung der allgemeinen

Symmetrie des Moleküls, wie sie sich in seiner Kristallform kundgibt, zu verursachen.

Was schliesslich die Enantiomorphie anbetrifft, so hat Pasteur als erster bewiesen, dass Stoffe, die im flüssigen oder gelösten Zustand die Polarisationsebene zu drehen vermögen, in enantiomorphen Formen kristallisieren. F. Becke zeigte dann, dass unabhängig vom Kristallsystem, in dem eine solche Substanz kristallisiert, derartige enantiomorphe Formen immer einer von denjenigen neun Kristallklassen angehören, die weder Symmetrieebenen, noch Ebenen zusammengesetzter Symmetrie, sondern nur Symmetrieachsen enthalten[1]). Becke wies auch darauf hin, dass ein chemisches Molekül, das ein „asymmetrisches Kohlenstoffatom" im Sinne von van't Hoff und Le Bel enthält, der Symmetrieebenen und der Ebenen zusammengesetzter Symmetrie entbehrt. Die Enantiomorphie optisch aktiver Stoffe ist daher eine weitere Folge des allgemeinen Gesetzes von der gegenseitigen Abhängigkeit der Kristallsymmetrie und der Molekularsymmetrie. In diesem Falle ist es der Symmetriemangel des Moleküls, der in den Kristallen durch einen entsprechenden Mangel an Symmetrieebenen wiedergegeben wird. Das Gesetz von Pasteur erscheint daher von diesem Gesichtspunkt aus als Sonderfall eines allgemeinen Gesetzes.

Da das Pasteursche Gesetz auch in bezug auf Moleküle sehr komplizierter Bauart gilt, von denen wir vorderhand nicht bestimmt sagen können, welche gegenseitige Anordnung die Atome innerhalb des Moleküls besitzen, sind wir zu dem Schluss berechtigt, dass das allgemeine Gesetz von der gegenseitigen Abhängigkeit der Molekularsymmetrie und der Kristallsymmetrie selbst für solche komplizierte Fälle gilt. Als ein Beispiel, in dem dies tatsächlich durch die Untersuchung bewiesen wird, kann die Gruppe der Alaune $Al_2K_2(SO_4)_4 . 24 H_2O$ (wo $K = Na$, Li, Rb, Cs, NH_4; $Al = Cr$, Fe) angeführt werden. Die Alaune, die die Alkalimetalle und Aluminium oder Chrom enthalten, kristallisieren alle in der „dyakisdodekaedrischen" Klasse des regulären Kristallsystems. Es ist wahrscheinlich die Stellung der 24 Wassergruppen, die dem Molekül einen genügenden Symmetriegrad erteilt, damit die Kristallisation im regulären System erfolgt, und die gegenseitige Anordnung der Atome in der Gruppe $Al_2K_2(SO_4)_4$ wirkt dabei nicht störend. Kristalle der dyakisdodekaedrischen Klasse des regulären Systems sind durch drei zweizählige und vier dreizählige Symmetrieachsen und durch drei Symmetrieebenen rechtwinklig zu den drei zweizähligen Achsen charakterisiert. Ammoniumalaun kristallisiert ähnlich den Alkalialaunen und ebenso

[1]) Tschermaks Mineralog. u. petrogr. Mitteil. **10, 464** und **12, 256**.

Trimethylaminalaun. Der aktive Amylaminalaun dagegen kristallisiert in der „tetraedrischpentagondodekaedrischen“ Klasse, die durch die gleiche Anzahl von Symmetrieachsen charakterisiert ist, in der aber keine Symmetrieebenen vorkommen. Durch die Einführung der aktiven Amylgruppe in das Molekül an Stelle der symmetrischen CH_3-Gruppe, wird der allgemeine reguläre Charakter des Alaunmoleküls demnach nicht geändert, da aber das Molekül jetzt keine Symmetrieebenen enthalten kann, so kristallisiert infolgedessen dieser besondere Alaun in einer Klasse des regulären Systems, die der Symmetrieebenen ermangelt.

Die allgemeinen Resultate, zu denen diese Untersuchung geführt hat, befähigt uns somit, die Erscheinungen der Isomorphie, wie auch der Morphotropie und Enantiomorphie dahin zu erklären, dass sie alle abhängig sind von einer und derselben Fundamentalbeziehung, die die gegenseitige Abhängigkeit zwischen der Molekularkonstitution und der Kristallform eines Stoffes beherrscht, und die sich folgendermassen zusammenfassen lässt: „Die Symmetrie des chemischen Moleküls eines Stoffes bestimmt seine Kristallsymmetrie“.

Allgemeine Betrachtungen über die qualitative und quantitative Seite der Theorie.

Die Beziehung zwischen der Molekularkonstitution und der Kristallsymmetrie ist hier vom allgemeinen, d. h. qualitativen Standpunkt aus erörtert worden, und die erzielte Lösung des Problems ist auch qualitativer Natur. Es existiert natürlich keine gemeinsame quantitative numerische Lösung dieses Problems, sondern der Einfluss eines jeden Radikals oder Atoms auf die numerischen kristallographischen Daten muss in jedem Falle gesondert studiert werden, nicht nur vom Gesichtspunkt der Wirkung, die vom Substituenten auf den Kern, in den er eintritt, ausgeübt wird, sondern auch hinsichtlich der Einwirkung, die der Kern auf den Substituenten hervorbringt. Untersuchungen über isomorphe und morphotrope Reihen liefern in jedem besondern Fall die numerischen Unterlagen. Die Beziehung zwischen der qualitativen und quantitativen Seite der Theorie der Abhängigkeit der Molekularkonstitution und der Kristallform hat in gewisser Hinsicht Ähnlichkeit mit der Sachlage bei der optischen Drehung organischer Verbindung. Die Theorie des „asymmetrischen Kohlenstoffatoms“ löste dieses Problem ganz allgemein im qualitativen Sinne, aber der Bestimmung des wirklichen numerischen Einflusses eines jeden Atoms oder jeder Gruppe auf die Gesamtrotation der Verbindung stellen sich grosse Schwierigkeiten entgegen.

Ausdehnung der Theorie auf andere als Kohlenstoffverbindungen.

Die vorhandenen Daten über andere vierwertige Elemente deuten darauf hin, dass die hier für die gegenseitige Abhängigkeit der Molekular- und der Kristallsymmetrie der einfachern organischen Verbindungen entwickelte Theorie auf ähnliche Weise wie die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, auf andere Verbindungen ausgedehnt werden kann. So sind die folgenden Verbindungen vom allgemeinen Typus AR_4 regulär: SiJ_4, TiJ_4, SnJ_4, $IrCl_4$, UCl_4, und die folgenden Verbindungen vom Typus AX_2R_2 sind rhombisch: $Sn(CH_3)_2Cl_2$, $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$, $Sn(C_3H_7)_2Cl_2$, $Sn(CH_3)_2(CHO_2)_2$. Über Verbindung von dem Typus AXR_3 und AX_3R sind gegenwärtig keine Angaben vorhanden. Es sind daher weitere Untersuchungen erforderlich, und der Autor beabsichtigt, solche an *Si-*, *Ti-*, *Sn-*, *Pb-* und andern Verbindungen vorzunehmen. Indessen machen es die oben erwähnten Fälle schon jetzt fast sicher, dass die hier erörterten Beziehungen nicht auf Kohlenstoffverbindungen beschränkt sind.

Die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und dem Auftreten polymorpher Modifikationen.

Hinsichtlich der Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und dem Auftreten polymorpher Modifikationen lässt sich das Folgende schon im jetzigen Stadium der Untersuchung sagen. Vorländer hat als Ergebnis seiner ausgedehnten Untersuchungen über das Vorkommen flüssigkristalliner Modifikationen unter den organischen Substanzen gezeigt, dass die Existenz solcher Modifikationen innig verknüpft ist mit dem Vorhandensein einer langen Kohlenstoffkette und dem Vorhandensein von Parasubstituenten im Benzolkern. Da die flüssigkristallinen Modifikationen als eine Art von polymorphen Modifikationen betrachtet werden müssen, ist es nicht unwahrscheinlich, dass das Auftreten von Polymorphie tatsächlich eine konstitutive Eigenschaft ist. Das Vorhandensein polymorpher Modifikationen fast aller der einfachsten Substitutionsprodukte des Methans bekräftigt diese Ansicht. Es legt weiterhin nahe, dass Methan selbst polymorph sein könnte. Daher wurde Methan bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs untersucht, und es ergab sich, dass wirklich eine enantiotrope Umwandlung in eine doppelbrechende Modifikation bei einer sehr tiefen Temperatur stattfindet, ganz analog dem Verhalten der andern Kohlenstoffverbindungen des Typus CR_4. Es ist ferner gefunden worden, dass bei den Substitutionsprodukten des Methans die Stellung des Umwandlungspunktes relativ zum Schmelz-

punkt auf regelmässige Weise durch die Natur des Substituenten beeinflusst wird. Die bei niedrigen Temperaturen gelegenen Umwandlungspunkte sind indessen bisher nur annähernd bestimmt worden, und eine eingehendere Erörterung dieser Frage muss daher aufgeschoben werden, bis genauere Temperaturbestimmungen zur Ausführung gelangt sind.

Vor dem Abschluss dieser Abhandlung möchte ich die Liberalität anerkennen, mit der die technischen Hilfsmittel des Davy-Faraday-Laboratoriums, woselbst diese Untersuchung während des Jahres 1912 und des ersten Teils von 1913 ausgeführt worden ist, mir zur Verfügung gestellt wurden. Auch möchte ich Sir James Dewar für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, und wodurch ihr Fortschritt erheblich gefördert worden ist, meinen Dank aussprechen.

Die Anwendung der Spektralanalyse auf chemische Gleichgewichtsprobleme.

Von

Gustav F. Hüttig.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 3. 14.)

I. Die allgemeinen Grundlagen.

Die nachfolgende Abhandlung entsprang dem Bestreben, die Gesetzmässigkeiten zu untersuchen, die zwischen den Veränderungen des Absorptionsspektrums eines chemischen Gleichgewichtssystems einerseits und den Konstanten desselben Gleichgewichts, durch dessen Verschiebung die optischen Veränderungen hervorgerufen wurden, andererseits bestehen. Es handelt sich also darum mathematische Beziehungen aufzustellen zwischen den variablen Grössen des Absorptionsspektrums des untersuchten Systems einerseits, der Anzahl der chemischen Individuen, aus denen es sich zusammensetzt, den Reaktionsgleichungen, nach welchen diese reagieren, und den Reaktionskonstanten der letztern Gleichungen andererseits. Im zweiten Teil sind dann für einfachere Fälle[1]) einige der in diesen Beziehungen enthaltenen Grössen experimentell gemessen und auf Grund der in Rede stehenden Abhängigkeiten die übrigen gerechnet.

Ausser dieser hier bereits zum Teil vorgenommenen Art der Anwendung, die auf eine vorteilhafte Anwendbarkeit dieser optischen Methoden zum Zwecke der Bestimmung sehr kleiner Dissociationskonstanten namentlich bei ternären und höhern Dissociationen[2]) zu schliessen lassen scheint, könnte uns eine nähere exakte Verknüpfung der Grössen des Absorptionsspektrums mit dem andern chemischen Tatsachengebiet chemische Vorgänge beschreiben, über deren Verlauf, ja sogar über deren Existenz wir mit den nichtoptischen Methoden kaum eine Aus-

[1]) Die speziellen Objekte sind so gewählt, dass die Resultate als Ergänzung zu der Abhandlung G. F. Hüttig: „Physikalisch-chemische Untersuchungen der Oxy- und Dioxyanthrachinone“ Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 129 (1914) dienen können.

[2]) S. III. Dissociationskonstante des Purpurins ca. $3 . 10^{-15}$, S. 181 und II. Dissociationskonstante des Alizarins $= 1{\cdot}15 . 10^{-12}$ S. 185.

kunft erhalten (Isomerisationsgleichgewichte [1]) Solvatationsreaktionen) — eine hinreichende Vervollkommnung der experimentellen Durchführung wohl vorausgesetzt. Schliesslich könnte man auf dieser Grundlage zur Beantwortung der eigentlich primären Frage gelangen, ob sich in den einzelnen Fällen das Absorptionsspektrum immer als eine Funktion be-

---

[1]) Als ein solches Beispiel sei darauf hingewiesen, dass bei der Interpretation, die eine Farbänderung eines Stoffes (z. B. Methylorange in saurer und alkalischer Lösung) als Folge von Atomumlagerungen (also nicht wie Ostwald in einem solchen Fall als Folge von Ionisation) erklärt, auch notwendigerweise der Schluss gezogen werden muss, dass sich Abweichungen in den Bestimmungen der Dissociationskonstanten nach den allgemein üblichen Methoden gegenüber den nach der optischen Methode erhaltenen ergeben müssen, welche Abweichungen aber natürlich viel kleiner sein können, als der bei dieser Methode vorhandene Versuchsfehler. Nach dieser Auffassung muss also, falls z. B. eine rote Säure gelbe Ionen abspaltet, der Vorgang so angenommen werden: $HR \rightleftarrows HR_1 \rightleftarrows \dot{H} + R_1'$, worin HR die undissociierte rote Säure, HR_1 die undissociierte gelbe Säure und R_1' die gelben Ionen bedeuten. Nun geben alle nicht optischen Methoden als nicht dissociierten Anteil übereinstimmend die Summe von $[HR] + [HR_1]$ und als Ionen $[R_1']$, wogegen die optischen Methoden als rot färbenden Bestandteil nur $[HR]$ angeben und als gelb gefärbten $[HR_1] + [R_1']$. Natürlich müssen dann, wenn dieses Schema das Richtige, und der Wert $[HR_1]$ genügend weit von Null verschieden ist, die beiden Methoden, wenn sie nach dem einfachen Spaltungsschema ausgewertet werden, verschiedene Resultate geben. Wenn man diesem Gleichgewicht die allgemeinste mögliche Fassung gibt, d. h. von vornherein auch der Pseudosäure eine schwache Dissociation nicht abspricht, also $R' + \dot{H} \rightleftarrows HR \rightleftarrows HR_1 \rightleftarrows \dot{H} + R_1'$, so kann man die notwendigen experimentellen Daten für die drei das Gleichgewicht regulierenden Konstanten erhalten, wenn man die van 't Hoffsche Methode zur Bestimmung der Hydrolyse durch Löslichkeitsmessungen mit einer optischen Methode kombiniert. [Diese beiden Methoden, aber nicht miteinander kombiniert, auf Farbstoffe angewendet, siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, **135** f. u. **136** ff. (1914)].

Für Interessenten dieses Problems sei das Endergebnis mitgeteilt, nämlich: Wenn man mit $k_1 = \frac{[\dot{H}][R_1']}{HR_1}$ und mit $k_2 = \frac{[HR]}{[HR_1]}$ und mit $k_3 = \frac{[\dot{H}][R']}{[HR]'[HR]}$, bezeichnet, so ergibt sich in direkt messbaren Grössen ausgedrückt:

$$k_1 = \frac{kw \,.\, [R_1']}{([S_1] - [R_1']) \,.\, [OH']} \text{ und } k_2 = \frac{[HR]}{[S_1] - [R_1']} \text{ und } k_3 = \frac{kw\,([S] - [HR])}{[HR]\,[OH']},$$

worin S die optisch ermittelte Summe der einen untereinander gleichgefärbten Bestandteile ist, also $[S] = [HR] + [R']$ und analog auch optisch ermittelt ist $[S_1] = [HR_1] + [R_1']$. Die andern Ausdrücke sind durch Löslichkeitsmessungen mit grosser Näherung feststellbar. Unter Voraussetzung der Richtigkeit des zugrunde liegenden Gleichgewichtsschemas besteht die Schwierigkeit, Stoffe ausfindig zu machen, bei denen $[S] - [HR]$, bzw. $[S_1] - [R_1']$ grösser ist, als der experimentelle Fehler. Eine Untersuchung nach dieser Richtung habe ich nicht vorgenommen. Wo das nicht der Fall ist, langt formal das einfache Spaltungsschema zur Beschreibung des Vorgangs aus.

kannter chemischer Gesetze (vor allem Massenwirkungsgesetz) darstellen lässt, oder ob noch ein anderer unbekannter Einfluss hinzukommt.

Um eine Übersicht über die hier möglichen Problemtypen zu haben, will ich im nachfolgenden Aufgaben in das Auge fassen, die sich in bezug auf die im vorhinein gegebenen Bestimmungsstücke unterscheiden und ihrer Anordnung nach einen Aufstieg vom Einfachen zum Zusammengesetzten bedeuten:

	Gegeben	*Berechnet* (da im geg. Ausdruck enthalten)	*Optisch ermittelt*
A.	Reaktionskonstante	Anzahl d. chem. Individuen Reaktionsgleichung	0
B.	Reaktionsgleichung	Anzahl d. chem. Individuen	*Reaktionskonstante*
C.	Anzahl d. chem. Individuen	0	*Reaktionskonstante* *Reaktionsgleichung*
D.	0	0	*Reaktionskonstante* *Reaktionsgleichung* *Anz. d. chem. Indiv.*

Die Reihenfolge ist so getroffen, dass jede der nachfolgenden Aufgaben die vorangegangene enthält und noch eine neue dazu.

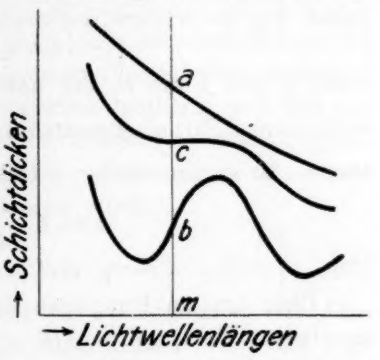
Im Hinblick darauf, dass die grössere Anwendungsmöglichkeit der Spektralanalyse für vorliegende Zwecke auf dem charakteristischen Absorptionsspektrum begründet ist, das die überwiegende Mehrzahl der chemischen Stoffe im ultravioletten Teil des Spektrums hat, müssen die Betrachtungen ihren Ausgangspunkt von dem Ergebnis auf der photographischen Platte nehmen. Die Überlegungen lassen sich ohne weiteres dann auch auf die mit Hilfe des freien Auges konstruierten Absorptionskurven übertragen.

A. Insofern die Bestimmungsstücke tatsächlich einwandfrei gegeben sind, bleibt im ersten Fall auf optischem Wege zu ermitteln nichts mehr übrig, und dieser Fall hat nur Bedeutung als gegenseitige Kontrolle von Objekt, optischer Methode und theoretischer Grundlage. Für die letztere ist er namentlich insofern wichtig, um festzustellen, ob innerhalb der Versuchsfehler sich die Änderungen der Absorptionsspektren als Funktionen der gleichzeitig stattfindenden Verschiebungen des chemischen Gleichgewichts vollständig darstellen lassen (s. S. 177).

B. Die gegebene Gleichung, nach welcher die Stoffe des zu untersuchenden homogenen Systems reagieren, sei gegeben z. B. durch $oA \rightleftarrows pB$; die zu suchende Reaktionskonstante ist also $k = \frac{[\text{Konzentration v. } B]^p}{[\text{Konzentration v. } A]^o}$.
Da wir nun p und o bereits gegeben haben, läuft diese Aufgabe auf eine Bestimmung der Konzentration von B und von A heraus. Es können

ausserdem auch noch optisch inaktive Komponenten an der Reaktion beteiligt sein, die natürlich in dem Ausdruck für die Reaktionskonstante ihre entsprechende Berücksichtigung finden müssten, im übrigen aber im allgemeinen keiner gesonderten experimentellen Bestimmung bedürfen, da sich diese Glieder aus den optisch zu bestimmenden Resultaten nach stöchiometrischen Gesetzen rechnen lassen.

Durch Variation der Mengen dieser optisch inaktiven Komponenten, wo dies nicht angeht durch Konzentrationsänderungen oder durch andere Veränderungen des Systems, ist es wohl in den meisten Fällen möglich, das Gleichgewicht nach der einen, bzw. nach der andern Seite zu verschieben, so dass man praktisch ausschliesslich einmal das Spektrum der Molekülart A und das andere Mal das der Molekülart B erhalten kann. Eine dazwischenliegende Stellung des Gleichgewichtssystems wird erfahrungsgemäss bei Gleichgewichten von vorliegender Ordnung auch eine zwischen den beiden ersten liegende Absorptionskurve ergeben. Die Ergebnisse seien also z. B., wie sie die obenstehende Figur zeigt.



Die Absorptionskurven sind im angestrebten Idealfall die Verbindungslinien derjenigen Punkte, die auf der photographischen Platte gleiche Dunkelheit haben. Das ist auch die einzige Eigenschaft, die wir im vorliegenden Falle von den Kurven verlangen, so dass also noch eine grosse Anzahl anderer untereinander korrespondierender Linien für uns brauchbar ist. Fassen wir nun e i n e bestimmte Lichtart z. B. von der Wellenlänge wie sie etwa der Stellung bei m entspricht in das Auge. Wir müssen annehmen, dass eine und dieselbe Lichtgattung bei einer und derselben Intensität, gleichen Versuchsanordnungen, Plattenmaterial und Belichtungsdauer auch gleich tiefe Schwärzungen der photographischen Platte hervorbringt. Also die auf die Platte in a, b und c aufgefallenen Lichtintensitäten müssen dieselben gewesen sein (= den aus dem untersuchten Körper austretenden Lichtintensitäten $= J$), ebenso müssen — als Versuchsbedingung — die auf den Körper auffallenden Intensitäten ($= J_0$) untereinander gleich gewesen sein, so dass also nach dem bekannten Gesetz:

$$\frac{J}{J_0} = e^{-\varkappa C D}\text{[1]},$$

[1]) Vgl. z. B. „Spektroskopie und Kolorimetrie“ von E. Baur 1907, S. 61 u. 81.

wobei e die Basis des natürlichen Logarithmus, C und D die den Punkten der Kurve (z. B. a) entsprechende Konzentration, bzw. durchstrahlte Schichtendicke und $\varkappa$ die Absorptionskonstante bedeuten, sich ergibt:

$$e^{-\varkappa_1 C_1 D_1} = e^{-\varkappa_2 C_2 D_2}, \tag{I}$$

wenn man die den Grenzfällen entsprechenden Werte mit den Indices 1, bzw. 2 bezeichnet. Bezeichnen wir ferner die dem Zwischenwert entsprechende bekannte oder analytisch zu bestimmende Gesamtkonzentration mit C, die dem Punkte c entsprechende Schichtendicke mit D, so erhalten wir die weitere Beziehung:

$$e^{-\varkappa_2 C_2 D_2} = e^{-(\alpha \varkappa_1 D + \beta \varkappa_2 D)}, \tag{II}$$

wobei α und β die in der untersuchten Zwischenstufe von A und B vorhandenen Partialkonzentrationen bedeuten, und fasst man $\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}$ als nur eine — zu eliminierende — Unbekannte auf, so ergibt sich:

$$\alpha = C_1 \frac{D_1}{D} \frac{(C_2 D_2 - CD)}{(C_2 D_2 - C_1 D_1)} \tag{III}$$

und:

$$\beta = C - \alpha. \tag{IV}$$

Über den am Purpurin und Alizarin durchgeführten experimentellen Teil, vgl. S. 178.

Es sei noch auf die sich aus (I) ergebende Beziehung:

$$\varkappa_1 = \frac{C_2 D_2}{C_1 D_1} \varkappa_2 \tag{V}$$

hingewiesen, mit deren Hilfe es möglich ist, bei irgend einem Apparat mit konstanter Versuchsanordnung und gleichem Plattenmaterial durch Aufnahme der Absorptionskurve eines Körpers von dem für möglichst viel ultraviolette Strahlen das Absorptionsverhältnis bekannt ist, die an und für sich willkürliche Versuchsanordnung zu „eichen". Durch die so erlangte Kenntnis der Absorptionsverhältnisse macht man sich von der verschiedenen Empfindlichkeit der Platte verschiedenen Lichtarten gegenüber unabhängig und kann so objektiv richtige mit jedem Apparate reproduzierbare Kurven darstellen, ohne dass an einem einmal so geeichten Apparat und Plattenmaterial auch nur ein Handgriff mehr, als bei qualitativen Untersuchungen vorzunehmen wäre.

Über die speziellen durch Aceton und Essigsäure geeichten Kurven vgl. S. 185.

C. Die Komplikation, die in diesem Fall gegenüber dem vorigen hinzutritt, besteht darin, dass hier in der Reaktionsgleichung $xA \rightleftarrows yB$ die Koeffizienten (x und y) unbekannt sind, während sie früher bekannt waren. Es muss nun $\frac{[A]^x}{[B]^y} = k$ für alle Konzentrationen gleich sein, so dass sich die Werte für x und y ergeben aus:

$$\frac{[A]^x}{[B]^y} = \frac{[A_1]^x}{[B_1]^y} = \frac{[A_2]^x}{[B_2]^y}. \qquad \text{(VI)}$$

Diese scheinbar einfachen Beziehungen komplizieren sich an speziellen Fällen namentlich dann, wenn noch optisch inaktive Glieder an der Reaktion teilnehmen (neue unbekannte Koeffizienten), wobei dann die Partialkonzentration meist wiederum als Funktion der drei oder mehrern Glieder erscheint.

Über einen speziellen Fall vgl. S. 190.

D. stellt den Fall dar[1]), dass eine nicht näher definierte Flüssigkeit mit einer oder mehrern ebenfalls unbekannten Flüssigkeiten sukzessive gemischt wird, die jeweiligen Mischungsspektren bestimmt, und dass auf dieser Grundlage Anzahl der chemischen Individuen, Reaktionsgleichungen und Reaktionskonstanten ermittelt werden sollen. Es ergibt sich wieder die eine Reihe von Gleichungen durch:

$$\left.\begin{aligned} & e^{-[x_1 \varkappa_1 \vartheta_1 + y_1 \varkappa_2 \vartheta_1 + z_1 \varkappa_3 \vartheta_1 \ldots n \,\text{Glieder}]} \\ & \qquad = e^{-[x_2 \varkappa_1 \vartheta_2 + y_2 \varkappa_2 \vartheta_2 + z_2 \varkappa_3 \vartheta_2 \ldots n \,\text{Glieder}]} \end{aligned}\right\}, \qquad \text{(VII)}$$

eine zweite Reihe von Gleichungen aus der Gleichsetzung der Ausdrücke für die Reaktionskonstante [siehe etwa Formel (VI)], und man wird dann wohl am rationellsten so verfahren, auszuprobieren, welches die kleinste Anzahl von Molekülarten ist (kleinste ganze positive Zahl für n), die zur Darstellung der durch die Kurven gegebenen Verhältnisse ausreicht. In einem speziellen Fall wird man wohl meist Anhaltspunkte haben über Art und Anzahl der Gleichgewichtssysteme, die diesen Gleichungen zugrunde liegen, bzw. die in die Reaktionsgleichungen aufzunehmenden optisch inaktiven Glieder. Wo dies nicht der Fall ist, kann natürlich nur ein Ausprobieren über die Anpassung der berechneten Kurven an die experimentell erhaltenen erfolgen.

Angaben über solche in der Literatur durchgeführte Experimente vgl. S. 189 (Fussnote 2).

Natürlich ist hier ein wichtiger Umstand, sich möglichst vollständige Klarheit über die Fehlergrössen der Experimente zu verschaffen.

Es ist von vornherein nicht von der Hand zu weisen — und vielleicht wird man das gerade an scheinbar sehr einfachen Systemen, z. B. dem Verdünnen einer wässerigen Lösung eines Oxydes, beobachten können —, dass man keine endliche Anzahl von Molekülarten findet, durch welche sich alle ermittelten Kurven darstellen liessen. Möglicherweise könnte uns gerade ein solcher Fall nähere Auskunft über das Wesen einer derartigen Lösung geben. Denn nehmen wir an, es sei in

[1]) „Über die Lichtdurchlässigkeit von Gemischen mehrerer lichtabsorbierender Stoffe", von Otto Ruff, s. Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 21 (1911).

der Lösung ein Oxyd, das noch die Befähigung hat, höhere Oxydationsstufen zu bilden, so würde ein solches optisches Verhalten angeben, dass es eine unbegrenzte Anzahl von Verbindungen zwischen dem Oxyd und dem Lösungsmittel gibt, etwa also einem stetigen[1]) Übergang des Hineinziehens der freien Valenzen in das Lösungsmittel entsprechend. Das erhaltene Spektrum würde dann als die Summe (das Integral) aller bei der jeweilig aufgenommenen Gleichgewichtsstellung vorhandenen Spektren der unendlich kleinen Teilübergänge sich darstellen. Möglich, dass die Konstanten einer Funktion dieser Art dann das optische Verhalten eindeutig bestimmen können.

Mich mit der Aufsuchung solcher Fälle mit Hilfe von Literatur oder Experiment zu befassen, habe ich bisher nicht die Zeit gefunden.

II. Spezieller (experimenteller) Teil.

Es ist selbstverständlich, dass die im vorigen Kapitel dargelegte Sachlage an bestimmten Objekten angewendet, im Hinblick auf die experimentellen Schwierigkeiten neuerlicher Komplikationen, aber auch ganz tiefgreifende Vereinfachung erfahren kann. Ein Beispiel der letztern Art ist gegeben, wenn wir uns eine Vorstellung über

Die Grösse der II. und III. Dissociationskonstanten des Purpurins

auf Grund der Absorptionsspektren machen wollen.

Das Purpurin ist ein Trioxyanthrachinon mit den Hydroxylgruppen in der 1-, 2- und 4-Stellung. Es muss also als eine dreibasische Säure aufgefasst werden und demnach auch drei Reihen von Salzen liefern. Spektroskopisch ist dieser Körper u. a. auch wiederholt schon in alkalischer Lösung untersucht worden[2]), die Versuchsbedingungen wurden aber immer so gestellt, dass es den Forschern entgehen musste, dass das Purpurin je nach der Alkalität der Lösung im sichtbaren Teil drei grundverschiedene Spektren liefert.

Löst man nämlich das Purpurin in Pyridin, so ergeben sich Absorptionsmaxima [am einfachen Krüssschen Apparat mit dem blossen Auge betrachtet[3])]:

---

[1]) Vgl. z. B. H. Kauffmann, „Die Valenzlehre" S. 335. „. . . streng mathematisch behandelt geht selbstverständlich die Teilbarkeit (der Valenz) viel weiter und greift bis auf Differentiale zurück".

S. a. G. F. Hüttig: „Der Begriff der chemischen Konstitution vom Standpunkte der Mannigfaltigkeitslehre und Energetik". (Erscheint voraussichtlich demnächst in den „Annalen der Naturphilosophie".)

[2]) Vogel, Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 1642 (1876); Schunck u. Roemer, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 552 (1877); R. Meyer u. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 88 (1913).

[3]) Vorliegende Untersuchungen des Purpurins erheben keinen Anspruch auf

						Farbe d. Lös.
Pyridinlösung (wässerig) $\leq$			540		513	rot
Ammoniakalische Lösung		560		537		rot
Norm. $NaOH$-Lösung		560		533		rot
Auf Zusatz v. viel fester $NaOH$ $\geq$	577		546			blauviolett

Es ist also ein grosser Unterschied im Spektrum, wenn man eine Base mit der Dissociationskonstante 10^{-9} (Pyridin) und eine solche mit 10^{-5} (Ammoniak) zur Auflösung benutzt. Der Unterschied in dem Anwachsen der OH' wird zwar noch ein ungleich grösserer, wenn man statt der schwachen Base Ammoniak die starke Base Natronlauge als Lösungsmittel verwendet. Im Spektrum ergibt sich aber beim Purpurin in diesen beiden letztern Lösungen innerhalb der Ablesungsfehler vollständige Übereinstimmung. Konzentrieren wir dann die Natronlauge auf ca. 10 Mole pro Liter, dann ergibt sich wieder ein neues Spektrum, das durch weitern Zusatz von Ätznatron scheinbar nicht geändert wird. Man könnte wohl zunächst auch annehmen, dass das mittlere Spektrum möglicherweise eine Zwischenstufe der beiden Grenzspektren darstellt, etwa z. B. so, dass in obiger Tabelle das eine Grenzspektrum dem primären Salze und das letzte Spektrum dem sekundären Salze entspricht, während die mittlern Spektren ein Mischungsspektrum dieser beiden darstellen. Das ist aber unmöglich im Hinblick auf die Identität der Spektren in der Lösung in Ammoniak und Natronlauge. Würde tatsächlich ein solches Gleichgewicht nur zwischen zwei Salzen (mit ihren entsprechenden Ionen) vorliegen, so müssten gerade dort, wo beide Salze in grössern Mengen vorhanden sind (also in den Gleichgewichtsstellungen, die den Mischspektren entsprechen würden) eine Änderung der OH' eine weitaus grössere Verschiebung in der Menge der einzelnen Salze und somit auch ihren Spektren hervorrufen, als dort, wo eine Komponente einem Grenzwert nahekommt. Vorliegender Fall zeigt aber besonders krass das Gegenteil.

Eine Vorstellung über die Grösse der Dissociationskonstanten erhalten wir nun durch folgende ganz einfache Überlegung.

---

eine grössere Exaktheit und auch nicht auf ein möglichst genaues Einstellen auf die Grenzwerte, als es im Dienste der nachfolgenden Auswertung notwendig ist. (Nämlich die Tatsache des Vorhandenseins dieser Spektren in alkalischer Lösung.) Eine erschöpfende optische Untersuchung wird relativ schwieriger werden, da die Untersuchungen eines reinen sublimierten Präparates bedürfen, während die verschiedenen käuflichen Präparate sich verschieden verhalten. [Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 1846 (1876)], vgl. auch Fussnote S. 180, da ferner die alkalischen Lösungen sich an der Luft [Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 175 (1877)] und Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 553 (1877) und durch das Licht [Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 159 (1877) u. **10**, 692 (1877) verändern.

Bezeichnen wir die drei Dissociationskonstanten des Purpurins, wie allgemein üblich, durch die Symbole:

$$k' = \frac{[H^{\cdot}][H_2R']}{[H_3R]}, \quad k'' = \frac{[H^{\cdot}][HR'']}{[H_2R']} \quad \text{und:} \quad k''' = \frac{[H^{\cdot}]R''']}{[HR'']}$$

und führen wir der Einfachheit halber für die Pyridinbasen das Symbol POH und tür Ammoniak NH_4OH ein, also:

$$k_1 = \frac{[P^{\cdot}][OH']}{[POH]} \quad \text{und:} \quad k_2 = \frac{[NH_4^{\cdot}][OH']}{[NH_4OH]}$$

für die Dissociationskonstanten, so können wir unter Mitberücksichtigung des Umstandes, dass die freie Säure in Wasser relativ wenig löslich, und ausserdem diese Lösung farblos ist [vollkommen reines Purpurin vorausgesetzt[1])], als den wesentlichen Vorgang die Bildung des Di-, bzw. Trisalzes aus dem Monosalz bezeichnen; also in allgemeinen Symbolen geschrieben:

$$BH_2R + BOH \rightleftarrows B_2HR + H_2O$$

und:

$$B_2HR + BOH \rightleftarrows B_3R + H_2O,$$

für welche beide Reaktionen die Konstanten — wenn man die beiden Gleichungen ionisch ausschreibt und die auf beiden Seiten enthaltenen Glieder herauskürzt:

$$K_1 = \frac{[H_2R'].[OH']}{[HR'']} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{[HR''].[OH']}{[R''']},$$

nun ist:

$$k'' = \frac{[HR''].[H^{\cdot}]}{[H_2R']} \cdot \frac{[OH']}{[OH']} = \frac{Kw}{K_1},$$

und analog:

$$k''' = \frac{Kw}{K_2}.$$

Der Fall nun, dass $[H_2R'] = [HR'']$, wird bei einer OH'-Konzentration eintreten, die zwischen den OH-Konzentrationen der angewandten Pyridinlösung und der von mir verwendeten ammoniakalischen Lösung liegt. (Dabei wird die allerdings experimentell nicht nachgeprüfte Annahme gemacht, dass das Spektrum der Lösung des Purpurins

---

[1]) Für die Überlassung eines solchen Präparats (zweimal umkrist.) bin ich Herrn Prof. A. Hantzsch zu Danke verpflichtet. Die Präparate, die ich von C. A. F. Kahlbaum in Berlin einerseits u. Dr. G. Grübler & Co. in Leipzig anderseits bezog, lösten sich in Wasser in merklicher Menge mit roter Farbe. Das letztgenannte Präparat zeigte bezügl. seiner Wasserlöslichkeit die in der Literatur vorkommenden Angaben. Vgl. Fussnote S. 179.

in Pyridin bereits seinen Grenzwert praktisch erreicht hat, was aber für vorliegende approximative Rechnung belanglos ist.)

Für die Stellung des Gleichgewichtssystems, bei der $[H_2R'] = [HR'']$ ist, wird dann:

$$K_1 = [OH'],$$

und da sich nun aus dem Ausdruck für die Dissociationskonstante:

$$[OH'] = \frac{k.[BOH]}{[B']}$$

ergibt, muss nach dem früher Gesagten:

$$\frac{k_2.[NH_4OH]}{[NH_4^{\cdot}]} > K_1 > \frac{k_1.[POH]}{[P']}$$

sein; für unsere Versuchsbedingungen war der Grössenordnung nach $[NH_4OH] = 5$:

$$[NH^{\cdot}_4] = [\text{Salz}] = 10^{-5} = [P'] \quad \text{und} \quad [POH] = 5,$$

also: $5 > K_1 > 5.10^{-4}$,

oder: $2.10^{-11} > k'' > 2.10^{-15}$,

und analog: $10 > K_2 > 2$,

oder: $\underline{1.10^{-15} < k''' < 5.10^{-15}}$.

Kann sich auf diese Weise für k''' schon eine genauere Definition der dritten Dissociationskonstante ergeben, als sie auf Basis mancher anderer Methode möglich wäre, so lässt sich wohl auch k'' wenigstens in der Zehnerpotenz genau bestimmen, wenn man auch hier das Spektrum in andern wässerigen Basenlösungen (z. B. Picolin $K = 10^{-7}$) nachprüft. Da unser Interesse aber vornehmlich der Methode und nicht dem Objekt — wenigstens an dieser Stelle — gilt, so erscheint die Durchführung dieser weitern Experimente mit den den vorigen gleichen Auswertungen für uns interesselos.

Bestimmtere Werte könnte man wohl erhalten, wenn man dieser Aufgabe etwa nach dem unter ***B*** bezeichneten Aufgabentypus des vorigen Kapitels beizukommen trachten würde. Dass Solvationsreaktionen vorhanden sind, die dabei unberücksichtigt bleiben, ist im vorhinein mit Rücksicht auf den chemischen Charakter der beteiligten Komponenten kaum anzunehmen. Der Beweis dafür ist aber nun so zu erbringen, dass man auf der Voraussetzung der alleinigen Gültigkeit des Salzbildungsschemas die Konstanten berechnet und dann die auf dieser Basis berechneten Werte mit den entsprechenden beobachteten Zwischenwerten auf ihre Übereinstimmung innerhalb der Versuchsfehler prüft.

Als Beispiel der Anwendung dieses Falles habe ich aber, da das

Purpurin in alkalischer Lösung sehr veränderlich ist[1]), die Bestimmung der II. Dissociationskonstante des Alizarins gewählt, umso mehr, als ich dieselbe auf einer andern allerdings auch optischen Grundlage bereits früher einmal bestimmt habe[2]). Es wäre sehr gut, wenn diese Daten eine Kontrolle durch eine nicht optische Methode erfahren würden.

Bevor aber zur Behandlung dieses Objektes übergegangen werden soll, muss noch kurz auf das Interesse hingewiesen werden, das das angegebene optische Verhalten des Purpurins für die Frage hat, ob die hier in Betracht kommenden Farbänderungen durch Atomumlagerung oder Ionisation zu erklären sind. Die letztere Anschauungsweise erwartet vom Purpurin im Maximum vier verschiedene Spektren (H_3R, H_2R', HR'' und R'''); auf die andere Erklärung hier einzugehen, würde wegen der vielen zu zeichnenden Konstitutionsformeln zu weit führen. Es ist aber unschwer anzugeben, was diese Theorie voraussieht. — Als Ergänzung der experimentellen Daten muss noch hier angegeben werden, dass die wässerige Purpurinlösung farblos sein kann (vgl. Fussnote S. 180), aber auf Zusatz von Basen (ob gerade auch mit Pyridin, habe ich nicht nachgeprüft) rot wird, so dass also wohl auch der wässerigen Lösung ein gesondertes Spektrum zukommen dürfte. In dieser Hinsicht wäre überhaupt eine optische Untersuchung der Gruppe der Oxy- und Polyoxyanthrachinone, die alle Säuren von ein- bis achtbasischen in einer grossen Anzahl von Isomerien enthält, zu begrüssen. Hier würden sich voraussichtlich reelle Unterschiede in den beiden vorhin erwähnten Auffassungen über das Wesen der Farbänderungen ergeben, und das Problem seiner Entscheidung nähergeführt werden können.

Bestimmung der II. Dissociationskonstante des Alizarins

nach der auf S. 174 entwickelten Grundlage (Aufgaben Typus *B.*[3]).

Wir bedienen uns zu dieser Bestimmung des ultravioletten Teils des Spektrums. Wie man an der graphischen Darstellung des optischen Verhaltens des Alizarins[4]) ersieht, deren Werte ich, insoweit die Re-

---

[1]) Vgl. Fussnote 3, S. 178 u. 179.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 151 (1914).

[3]) Im nachfolgenden werden die optischen Untersuchungen des Alizarins von Meyer-Fischer [Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 85 (1914)] und ebenso das sonstige für diese Frage in Betracht kommende Verhalten des Alizarins [Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 138 ff. (1914)] als bekannt vorausgesetzt. Demnach ist die gegebene Gleichung:

$$\underset{\text{rot}}{NaH_7C_{14}O_4} + NaOH \rightleftarrows \underset{\text{blau}}{Na_2H_6C_{14}O_4} + H_2O$$

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 87 (1914).

produzierbarkeit möglich ist, auf Grund eigener Experimente vollkommen bestätigt gefunden habe, gehen die Absorptionen von der stark alkalischen und der mit Alizarin gesättigten alkalischen Lösung am meisten auseinander bei den Lichtwellenlängen von 350 bis 320 $\mu\mu$ und dann ca. bei 225 $\mu\mu$. Das sind also auch die Lichtwellenlängen, die für uns brauchbar sind. Die Versuchsanordnung war dieselbe (die identische Apparatur), wie sie in den in den letzten Jahren in den „Berichten" von Hantzsch publizierten Arbeiten vielfach verwendet wurde. Als Lichtquelle wurde ein Eisenlichtbogen verwendet, der 48 cm von der Spaltöffnung entfernt war. Als photographische Platte wurde die Marke „Color" von Westendorp und Wehner in Köln verwendet. Belichtungsdauer 20″. Die Flüssigkeit war im Balyrohr beiderseits von Quarzplatten abgeschlossen und möglichst vor dem Einfluss der Atmosphäre bewahrt. Besondere Sorgfalt ist auf das Zentrieren zu verwenden.

Würde man zur Rechnung der Konstanten die unvermeidlicherweise durch Interpolation entstandenen Kurven annehmen, so gäbe das unnötige Fehler. Diese würden namentlich gross sein bei dem für uns vor allem in Betracht kommenden Wendepunkt bei ca. 330 $\mu\mu$, da doch an den Wendestellen der Kurve jede Interpolation, unter sonst gleichen Umständen durchgeführt, die grössten Fehler zeitigen wird. Es wurde vielmehr so verfahren, dass man für drei möglichst auseinanderliegende Lichtarten, die für die Messungen in Betracht kommen, drei entsprechende ganz bestimmte Linien des Eisenlichtbogenspektrums herausgesucht hat. Ich habe die gewählt, die einem ausgestrahlten Licht von 342·3 und von 329·3 und von ca. 227 $\mu\mu$ entsprechen. Für diese letzte für mich geeignete Linie habe ich keine Eichung vorgefunden, so dass die angegebene Zahl nur seine beiläufige Stellung bezeichnet. Dann wurden versuchsweise blaue und rote Lösungen von solcher Konzentration untersucht, bei denen unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen z. B. die Linie von 329·3 $\mu\mu$ bei der Einstellung auf eine nicht zu kleine Schichtendicke auf der photographischen Platte eben noch wahrnehmbar ist. Dazu wurde zunächst eine grobe Orientierung vorgenommen, indem man die Schichtendicken etwa immer um 1·5 cm variierte. In dem Intervalle der Schichtendicken, bei dem dann der Schwellenwert der Platte für die bestimmte Lichtart eben noch überschritten wurde, wurden dann mehrere Zwischenaufnahmen meist im Abstande von ca. 5% der Gesamtschichtendicke gemacht, die eine genaue Angabe der dem eben erreichten Schwellenwert der Platte zugehörigen Schichtendicke ergaben. Auf diese Weise lässt sich die Grösse dieser Schichtendicke ziemlich genau definieren. Zur Vorsicht wurde auch so verfahren,

dass dort, wo man die Aufnahmen macht, um die Ergebnisse bereits zur Rechnung der Konstanten auszuwerten, die für eine Lichtart in Betracht kommenden Schichtendicken der verschiedenen Lösungen — also auch der violetten Mischungen — auf eine und dieselbe Platte aufgenommen wurden. Das ist ganz gut durchführbar, da ich z. B. bei meiner Versuchsanordnung 26 Aufnahmen auf eine Platte vornehmen konnte, also bei Untersuchung von zwei Grenzwerten und zwei Zwischenwerten für jede Lösung immer noch reichlich sechs Aufnahmen erfolgen konnten. Die Homogenität derselben Platte ist ja wahrscheinlicher als die Homogenität der Platten untereinander, wenn ich auch niemals bei Platten, die derselben Packung entnommen waren, eine Verschiedenheit der Lichtempfindlichkeit konstatieren konnte.

Über die Lichtempfindlichkeit der roten Lösungen und die deshalb notwendigen experimentellen Vorsichtsmassregeln vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 138 (1914). Ebenso haben auch die andern Lösungen bei langem Stehen an der Luft die Tendenz, sich in der Richtung gegen Rot zu ändern, was sich aber im Hinblick auf die CO_2 der Luft leicht erklärt.

Experimentelle Ergebnisse.

		$\lambda = 342{\cdot}3\,\mu\mu$	$\lambda = 329{\cdot}3\,\mu\mu$	$\lambda = 227\,\mu\mu$
Lösung I. (rote Lösung)	[Farbstoff] $= 9{\cdot}0 \,.\, 10^{-5}$ [Gesamtalk.] $= 9{\cdot}09 \,.\, 10^{-4}$ [Freies Alk.] $= 8{\cdot}19 \,.\, 10^{-4}$ } $D_1 =$	3·0	2·0	1·0 cm
Lösung II. (Zwischenwert)	[Farbstoff] $= 9{\cdot}0 \,.\, 10^{-5}$ [Gesamtalk.] $= 1{\cdot}0 \,.\, 10^{-2}$ [Freies Alk.] $= 9{\cdot}9 \,.\, 10^{-3}$ } $D =$	5·75	4·0	0·5 cm
Lösung III. (blaue Lösung)	[Farbstoff] $= 9{\cdot}0 \,.\, 10^{-5}$ [Gesamtalk.] = sehr gross [Freies Alk.] = sehr gross } $D_2 =$	10·0	8·0	0·3 cm
	Daraus $k = \frac{[HR'] \,.\, [OH']}{[R'']} =$	$4{\cdot}62 \,.\, 10^{-3}$	$5{\cdot}00 \,.\, 10^{-3}$	$13{\cdot}3 \,.\, 10^{-3}$
vgl. Formel (VIII) S. 185	und $k'' = \frac{Kw}{k} =$ $Kw = 0{\cdot}57 \,.\, 10^{-14}$	$1{\cdot}2 \,.\, 10^{-12}$	$1{\cdot}1 \,.\, 10^{-12}$	$0{\cdot}43 \,.\, 10^{-12}$

Nach der Formel (III) von S. 176 ergibt sich in Lösung II. (wobei hier $C_1 = C_2 = C = 9{\cdot}0 \,.\, 10^{-5}$ ist), z. B. aus den Werten für $\lambda = 342{\cdot}5$ und $329{\cdot}3$ gerechnet:

$$[HR'] = [\text{Mono-}Na\text{-Alizarat}] = 2{\cdot}85 \,.\, 10^{-5} \text{ und } 3{\cdot}0 \,.\, 10^{-5},$$

$$[R''] = [\text{Di-}Na\text{-Alizarat}] = [\text{Gesamtfarbst.}] - [\text{Monoalizarat}]$$
$$= 6{\cdot}15 \,.\, 10^{-5} \text{ und } 6{\cdot}0 \,.\, 10^{-5}.$$

Da sich in allen drei Lösungen dieselbe Gesamtkonzentration vorfindet, so vereinfacht sich der Ausdruck $k = \frac{[HR'][OH']}{[R'']}$, wenn man für $[HR']$ und $[R'']$ die Werte in Form des obigen Ausdrucks für α einsetzt auf:

$$k = \frac{D_1}{D_2} \frac{(D_2 - D)}{(D - D_1)} \cdot [OH']. \qquad \text{(VIII)}$$

Das ist überhaupt hier ein Vorteil, dass ich die Gesamtkonzentration nicht zu kennen brauche, wenn es sich mir nur darum handelt, die Reaktionskonstante zu bestimmen, und daher auch eine Fehlerquelle vermieden wird. Die einzige Fehlerquelle liegt, abgesehen von einer etwaigen Zersetzung der Lösungen im verschiedenen Grade und Fehler bei der Verdünnung mit Alkali, nur in den optischen Ergebnissen, die sich nach dem oben angegebenen Vorgehen ebenfalls sehr herabmindern lassen. Die Gesamtkonzentration kürzt sich immer aus der Rechnung, wenn die einzelnen Konzentrationen untereinander durch bekanntes Verdünnen oder durch bekanntes Verdünnen einer ihrer Farbstoffkonzentration nach unbekannter gemeinsamer Stammlösung erfolgt.

Es ist leicht einzusehen, dass bei $\lambda = 227$ die Unterschiede in der Schichtendicke so gering sind (7 mm), dass ein leicht möglicher Fehler von $\pm$ 1 mm perzentuell sehr in das Gewicht fällt, umsomehr, als die Auswertung derart ist, dass er im Endresultat noch viel grösser wird. Es hätte also der Mittelwert der ersten beiden Resultate $\underline{k = 4{\cdot}8 \,.\, 10^{-3}}$ und $\underline{k'' = 1{\cdot}15 \cdot 10^{-12}}$ die grösste Wahrscheinlichkeit, umsomehr, als ich an anderer Stelle[1]) diese Konstante schon mit $5{\cdot}0 \,.\, 10^{-3}$ gefunden habe.

Lösungen aus einer mit Alizarin gesättigten alkalischen Stammlösung hergestellt. Konzentration derselben $= x$		$\lambda = 227\,\mu\mu$	Wenn Formel (III) S. 176 eingesetzt, ist $k = \frac{D_1 (4 D_2 - 3 D)}{4 D_2 (D - D_1)}$	
Lösung I. (rote Lösung)	[Farbstoff] = unbekannt $= \frac{x}{4}$	$D_1 =$ 6·5		
Lösung II. (Zwischenwert 1)	[Farbstoff] = unbekannt $= \frac{x}{4}$; $[OH'] = 0{\cdot}002602$	$D' =$ 5·3	$k = 15{\cdot}3 \,.\, 10^{-3}$	$k'' = 0{\cdot}37 \,.\, 10^{-12}$
Lösung III. (Zwischenwert 2)	[Farbstoff] = unbekannt $= \frac{x}{4}$; $[OH'] = 0{\cdot}007602$	$D'' =$ 3·9	$k = 9{\cdot}9 \,.\, 10^{-3}$	$k'' = 0{\cdot}58 \,.\, 10^{-12}$
Lösung IV. (blaue Lösung)	[Farbstoff] = unbekannt $= \frac{x}{3}$; $[OH'] =$ sehr gross	$D_2 =$ 1·9		

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 155 (1914).

	Eichungs-flüsssigkeit	Aceton [1]) 100%ig	Aceton 100%ig	Aceton 10%ig	Aceton 1%ig	Aceton 1%ig
Eichungsflüssigkeit	Absorptionskonstante nach *Henri* $= \varkappa =$	0·0095	0·080	2·43	8·43	14
	Konzentration in Molen à Liter $= \gamma =$	13·64	13·64	1·364	0·1364	0·1364
	Schichtendicke in cm $= \vartheta =$	11·25	4·0	6·0	7·0	1·0
Grenzwerte f. d. rote alkal. Alizarinlösg.	Schichtendicke $= D_1 =$	3·0	2·0	2·75	2·0	1·5
	$A = \dfrac{C_1 D_1}{\varkappa \gamma \vartheta \, . \lg e}$	$6{\cdot}85 \, . \, 10^{-5}$	$2{\cdot}28 \, . \, 10^{-5}$	$3{\cdot}92 \, . \, 10^{-5}$	$5{\cdot}76 \, . \, 10^{-5}$	$2{\cdot}60 \, . \, 10^{-5}$
Zwischenwerte	Schichtendicke $= D =$	5·75	4·0	2·5	1·4	1·0
	$A = \dfrac{CD}{\varkappa \gamma \vartheta \lg e}$	$12{\cdot}9 \, . \, 10^{-5}$	$3{\cdot}03 \, . \, 10^{-5}$	$3{\cdot}96 \, . \, 10^{-5}$	$4{\cdot}03 \, . \, 10^{-5}$	$1{\cdot}73 \, . \, 10^{-5}$
Grenzwerte f. d. blaue alk. Alizarinlösg.	Schichtendicke $= D =$	10·0	8·0	2·5	1·0	0·5
	$A = \dfrac{C_2 D_2}{\varkappa \gamma \vartheta \lg e}$	$22{\cdot}8 \, . \, 10^{-5}$	$6{\cdot}08 \, . \, 10^{-5}$	$3{\cdot}96 \, . \, 10^{-5}$	$2{\cdot}88 \, . \, 10^{-5}$	$0{\cdot}876 \, . \, 10^{-5}$
Lichtwellenlängen		336·9	329·3	297·1	284·3	274·3

Immerhin ist bemerkenswert, dass sich bei der Untersuchung einer für die Region 227 geeigneten Konzentration (verdünnter als die vorige) doch auch wieder für k höhere Werte herausgestellt haben, vgl. die Tabelle auf S. 185.

Bestimmung der Absorptionsverhältnisse und Extinktionskoeffizienten der alkalischen Alizarinlösungen im Ultravioletten nach der auf Seite 176 gegebenen Grundlage.

Es ist also hier zunächst für die auf Seite 183 angegebene Apparatur die Eichung dadurch vorzunehmen, dass man das Spektrum von einer Lösung mit bekannten Absorptionsverhältnissen auf die Platte aufnimmt. Im Hinblick auf unsere im vorigen Abschnitt durchgeführten Berechnungen interessieren uns da vor allem die Regionen von ca. 342 bis ca. 227 $\mu\mu$.

[1]) Aceton aus der Bisulfitverbindung von Kahlbaum.

Aceton 1%ig	Aceton 1%ig	Aceton 1%ig	Essigsäure[1] 10%ig	Essigsäure 1%ig	Essigsäure 1%ig	
17·8	15·4	12·0	1·24	3·2	8·74	
0·1364	0·1364	0·1364	1·761	0·1761	0·1761	
1·0	1·0	1·0	1·25	3·5	0·5	
0·5	0·5	1·0	1·5	1·5	1·0	$C_1 = C_2 = C = 9{\cdot}0 \,.\, 10^{-5}$
$6{\cdot}82 \,.\, 10^{-5}$	$0{\cdot}788 \,.\, 10^{-5}$	$2{\cdot}02 \,.\, 10^{-5}$	$1{\cdot}47 \,.\, 10^{-5}$	$3{\cdot}79 \,.\, 10^{-5}$	$0{\cdot}697 \,.\, 10^{-5}$	
0·5	1·0	1·25	1·5	1·0	0·5	
$6{\cdot}82 \,.\, 10^{-5}$	$1{\cdot}58 \,.\, 10^{-5}$	$2{\cdot}47 \,.\, 10^{-5}$	$1{\cdot}47 \,.\, 10^{-5}$	$2{\cdot}53 \,.\, 10^{-5}$	$0{\cdot}347 \,.\, 10^{-5}$	
1·0	1·5	1·75	1·5	1·0	0·3	
$13{\cdot}63 \,.\, 10^{-5}$	$2{\cdot}36 \,.\, 10^{-5}$	$3{\cdot}54 \,.\, 10^{-5}$	$1{\cdot}47 \,.\, 10^{-5}$	$2{\cdot}53 \,.\, 10^{-5}$	$0{\cdot}208 \,.\, 10^{-3}$	
263·6	256·0	248·8	237·8	232·9	227	

In diesem Intervall wurden von Henri[2]) für eine grosse Anzahl von Lichtwellenlängen die Absorptionsverhältnisse unter anderem an Aceton und Essigsäure gemessen. Sollten später einmal für $\varkappa$ (siehe Tabelle Seite 186) am Aceton oder Essigsäure richtigere Werte gefunden werden, so brauchen die angegebenen Absorptionsverhältnisse des Alizarins auf Grund dieser neuen Werte nur proportional verändert zu werden. Wir wollen uns innerhalb dieses Intervalls einige ultraviolette Lichtarten heraus suchen, die einigen möglichst markanten Linien des Eisenlichtbogenspektrums entsprechen, also etwa folgende elf: (in $\mu\mu$) 336·9, 329·3, 297·1, 284·3, 274·3, 263·6, 256·0, 248·8, 237·8, 232·9 und 227. Die genauen zugehörigen Daten müssen wir durch Interpolation der von Henri gegebenen Daten erlangen.

[1]) Aus Eisessig „Kahlbaum“.

[2]) Physikal. Zeitschr. **14**, 516—521. Siehe auch Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2819 (1912) und **46**, 1304 (1913).

Es ergibt sich auf diese Weise[1]) die Tabelle auf S. 186 und 187. Hierin ist:

$$A_n = \text{Absorptionsverhältnis} = \frac{C_n D_n}{\varkappa \gamma \vartheta \lg e}, \text{ weil } \frac{1}{\lg e^{\varkappa}} = A \text{ (Baur, S. 81, Formel 4) und } \varkappa_n = \varkappa \cdot \frac{\gamma \vartheta}{C_n D_n} \text{ (vgl. S. 176 V).}$$

Auffallend sind die drei Maxima bei 263·6, 248·8 und 232·9, denen im gleichen Intervall bei den Schichtdicken (vgl. die entsprechenden drei Reihen und damit in Übereinstimmung auch die qualitativen Alizarinkurven von Meyer-Fischer) nur ein Maximum entspricht.

Eine Entscheidung darüber, ob die drei Maxima reell sind oder nur auf zufällig gefundenen Werten beruhen, ist möglich, wenn, abgesehen von einer Verbesserung der Empfindlichkeit der Experimente, auch noch eine über das ganze untersuchte Spektralgebiet bei den untersuchten Schichtendicken (nicht mehr als 10 cm) brauchbare und einwandfrei bestimmte Eichungsflüssigkeit bekannt ist.

Diese oder eine ähnliche Darstellungsweise, aber mit nach beiden Seiten möglichst erweiterten Abszissenachsen ist die einzige, die das Verhalten eines Stoffes der strahlenden Energie gegenüber erschöpfend charakterisiert. Im Interesse einer systematische Bearbeitung der hier vorhandenen Tatsachen auch auf Grund von in andern Zusammenhängen und in andern Absichten gefundenen optischen Beobachtungen wäre die Mitteilung in dieser Form, allerdings mit einigen unbedingt notwendigen experimentellen Vervollkommnungen, wohl anstrebenswert. Die bisher allgemein üblichen Mitteilungen sind mit einer andern Apparatur nicht einmal reproduzierbar (nur in bezug auf die Lage der Absorptionsmaxima und -minima), und geben je nach Belichtungsdauer, Versuchsanordnung, Plattenmaterial usw. verschiedene Kurven. Das ist wohl auch mit ein Umstand weshalb sich die diesbezüglichen Konstitutionstheorien grösstenteils nur auf die Lage und Veränderung der Absorptionsmaxima (Bänder), nicht aber auch sonst auf die charakteristischen Konstanten erstrecken (z. B. A). Falls die Lösungen fertig vorliegen (in unserem Fall z. B. eine alkalische Alizarinlösung und als Eichungsflüssigkeit Aceton), so dauert die ganze optische Untersuchung einschliesslich des Entwickelns der Platte (ohne Trocknen) viel weniger als eine Stunde.

---

[1]) Die Alizarinlösungen sind dieselben wie auf S. 184 angegeben. γ, ϑ und $\varkappa$ sind die den früher verwendeten Symbolen C, D und $\varkappa$ entsprechenden Werte der Eichungsflüssigkeit.

Auf Grund dieser Zahlen könnte man zur Berechnung der Werte von $[HR'']$ und $[R']$ zum Zwecke der Substituierung in $k = \frac{[HR'] . OH']}{[R'']}$ auch die von Krüss gegebene Formel[1]) verwenden. Bezeichnen wir in Anlehnung an die dort gegebene Bezeichnung die Region z. B. von 336·9 $\mu\mu$ mit A und die von 329·3 $\mu\mu$ mit B, so ergeben sich die noch erforderlichen Grössen E und E' aus den Werten in der Tabelle $\left(E = \frac{C}{A}\right)$ mit $E = 0{\cdot}697$ und $E' = 2{\cdot}97$. Auf dieser Grundlage gerechnet, ergeben sich aber für $[HR']$ und $[R'']$ und folglich auch für k keine brauchbaren Werte.

Das braucht aber nicht zu verwundern, denn die Rechnung basiert auf einer Unterlage, die ausser dem etwaigen Fehler, den Henri bei seiner Bestimmung der Adsorptionsverhältnisse des Acetons gemacht hat, auch den Fehler, den ich bei der Bestimmung der Absorptionskurve des Acetons gemacht habe, und ebenso die Fehler, die ich bei der Aufnahme der Kurven von drei verschiedenen Alizarinlösungen gemacht habe, enthält. Die experimentellen Ergebnisse sind dann in eine Formel eingesetzt, die zwei Differenzen, bei denen Subtrahend und Minuend sich nur wenig unterscheiden, als Quotient setzt, also den Fehler unbegrenzt steigern kann. Von einer Verwendung dieser Formel auf vorliegender Grundlage wird man also wohl absehen müssen.

Von der experimentellen Durchführung von Untersuchungen an Systemen, die sich nach dem Aufgabentypus ***C*** (S. 176) und ***D*** (S 177) auswerten lassen, habe ich vorläufig Abstand genommen. Die Schaffung eines neuen experimentellen Materials erscheint nicht dringend notwendig, wenn man der vorwiegend auf dem Interesse von Konstitutionsproblemen begründeten optischen Untersuchungen im Ultravioletten an den in dieser Beziehung charakteristischen Systemen gedenkt, die unter Leitung von Dr. K. Schaefer in Leipzig im umfangreichen Massstabe systematisch vorgenommen werden[2]).

Ein Beispiel für eine Auswertung, die nach B zum Zwecke der Auffindung der unbekannten, das System charakterisierenden Grössen zu erfolgen hätte, erscheint durch die Absorptionsspektren der im verschiedenen Grade verdünnten HNO_3 von Niggemann gegeben. Niggemann bringt dort den (allerdings nicht vollständigen) Beweis, dass die

---

[1]) Vgl. z. B. auch Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 138 (1914).

[2]) Bisher als Dissertation publiziert: H. Niggemann, Optische Untersuchungen über die Konstitution der Salpetersäure und einiger Nitrate. Leipzig 1913. Abdul Hafiz, Über die Lichtabsorption in Elektrolyten. Leipzig 1913.

Spektren nur von zwei chemischen Individuen herrühren (S-Form und E-Form), und alle dazwischen liegenden Spektren sich als deren Mischungsspektren darstellen lassen. Das führt natürlich dann dann wieder zu bestimmten Vorstellungen über die Hydratbildung ($HNO_3 + H_2O \rightleftarrows HNO_3H_2O$ oder aber möglicherweise $2\,HNO_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows (HNO_3H_2O)_2$ als das wahrscheinlichste Ergebnis für den Verlauf der stattfindenden Reaktion, falls mir nicht ein Rechenfehler unterlaufen ist), worauf aber mit Rücksicht auf die im ersten Teil genügend ausführlich behandelten Grundlagen und der zu dieser speziellen Auswertung erforderlichen Ergänzungsexperimente (bzw. Vorliegen der Originalplatten) nicht eingegangen werden soll und kann. Bei Übertragung der bei Aufgabentypus C angegebenen Schlussformel auf diesen speziellen Fall unter Berücksichtigung des Umstandes, dass für $[H_2O]$ tatsächlich nur der Ausdruck für das freie H_2O, für HNO_3 nur die freie, nicht hydratisierte Salpetersäure zu setzen ist usw., ist wohl nur so eine bestimmte Lösung mathematisch durchführbar, dass man für die drei Koeffizienten der Gleichung:

$$x\,HNO_3 + y\,H_2O \rightleftarrows z\,\{(HNO_3)x(H_2O)y\}$$

ganze positive Zahlen einsetzt und untersucht, für welche dieser Substitutionen in die Auswertung aller erhaltenen Spektren für den Ausdruck der Reaktionskonstante sich tatsächlich Konstanz ergibt.

Alle andern optischen Untersuchungen der genannten Arbeiten wären, insoweit sich die Veränderungen in der Absorption überhaupt noch als die Funktion gleichzeitig stattfindender chemischer Vorgänge darstellen lassen, unter Aufgabentypus D einzureihen (vgl. auch S. 178).

Bei allen optischen Untersuchungen wird aber die Bildung eines Endergebnisses selbstverständlich wohl nur unter weitgehender Berücksichtigung auch der nicht-optischen Verhalten des untersuchten Objekts zu erfolgen haben, was möglicherweise zur Feststellung neuer Reihen von Gesetzmässigkeiten führen kann.

Der experimentelle Teil dieser Abhandlung wurde von Januar bis März 1914 im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Die Struktur des Gels der Kieselsäure[1]).

Von

John S. Anderson.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 14.)

Absorption von Flüssigkeiten.

Das Gel der Kieselsäure ist in trockenem Zustande ein durchsichtiger, farbloser Körper. Es besitzt eine feine Porosität und nimmt leicht Wasser und andere Flüssigkeiten auf. Wenn es eine gewisse Menge Wasser aufgesogen hat, wird es trüb; bei weiterer Wasseraufnahme allmählich klarer und schliesslich wieder ganz durchsichtig. Diese Eigenschaft ist nicht auf die Absorption des Wassers beschränkt, sondern kann auch beobachtet werden, wenn andere Flüssigkeiten, wie z. B. Alkohol, Chloroform usw., statt Wasser angewandt werden. Beim umgekehrten Vorgang, d. h. wenn man das in den Poren enthaltene Wasser, bzw. andere Flüssigkeit, entfernt, wird das Gel noch viel trüber, sogar kreideweiss, und wieder nach weitgehender Entwässerung durchsichtig.

Brewster[2]) sah das Gel als von äusserst feinen Poren durchsetzt an, deren Wände, mit einer Wasser-(Flüssigkeits-)schicht bekleidet, das Licht diffus reflektieren und dadurch das Phänomen des Trübwerdens verursachen sollten. Verschwände diese Flüssigkeitsschicht durch Verdunstung z. B., so würden die Porenwände allein (infolge ihrer geringen Dickendimension und ihres geringen Brechungsunterschiedes gegen Luft) nicht mehr ausreichen, eine merkliche diffuse Reflexion und damit Trübung zu erzeugen. In seinen speziellen Betrachtungen ist ein kleiner Irrtum enthalten, auf den Bütschli[3]) aufmerksam gemacht hat, der sich im übrigen der Brewsterschen Anschauung angeschlossen hat.

Bütschli glaubte sogar, diese Hohlräume mikroskopisch nachgewiesen zu haben, gab die Dimensionen ihres Durchmessers an und berechnete ferner den Durchmesser der Wände. Dass die Bütschlische

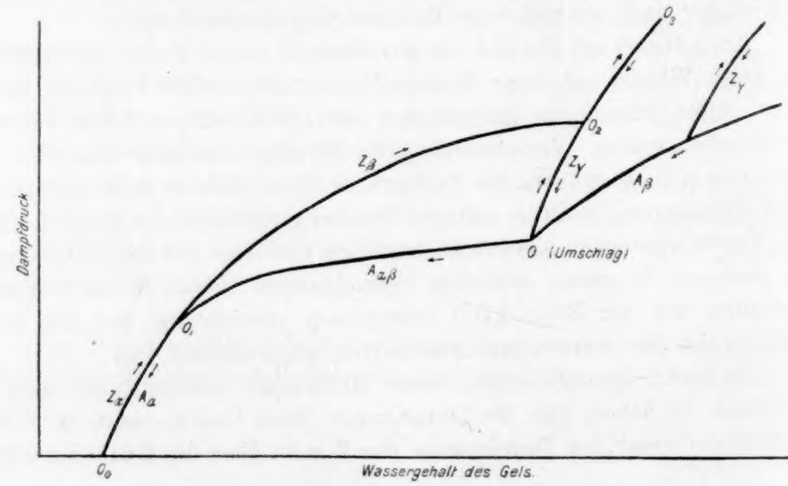
[1]) Gekürzte Abhandlung. Bezüglich der ausführlichen Tabellen und Arbeitsvorschriften verweise ich auf meine Inaugural-Dissertation, Göttingen 1914.

[2]) Phil. Trans. 1819, 283.

[3]) „Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten", Heidelberg (1900).

Vorstellung nicht zutreffend ist, sondern dass es sich beim Gel der Kieselsäure um räumliche Diskontinuitäten viel feinerer Art handelt, hat Zsigmondy[1]) gezeigt.

Vor der Erörterung anderer Theorien scheint es geboten, kurz auf eine wichtige Untersuchung einzugehen, die von van Bemmelen[2]) ausgeführt wurde. Er bestimmte die Entwässerungs- und Wiederwässerungsisothermen des Gels der Kieselsäure. Seine Arbeitsmethode war folgende: Er brachte eine bestimmte Menge des Gels in einen Wasser enthaltenden Exsikkator und wog sie jeden Tag, bis ihr Gewicht konstant blieb. Danach brachte er das Gel in einen Exsikkator, der eine Mischung von Wasser und einen kleinen Prozentsatz von konzentrierter Schwefelsäure enthielt, und wog dasselbe von einem Tag zum andern, bis sein Gewicht wieder konstant wurde. Dieser Vorgang wurde mit immer konzentriertern Mischungen von Schwefelsäure und Wasser fortgesetzt, bis das Gel endlich in einen konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Exsikkator gebracht wurde. van Bemmelen verwandte etwa 36 verschiedene Konzentrationen der Schwefelsäure, so erlangte er Abstufungen zwischen 12·70 mm, dem Druck des Wasserdampfes bei der Versuchstemperatur, und 0 mm, dem der konzentrierten Schwefelsäure. Nach Eintritt der Gewichtskonstanz wurde aus dem Gelgewicht der im Gel enthaltene Wasserbetrag bei jedem Dampfdruck gefunden. Die Resultate



Schematische Kurve nach van Bemmelen.

Fig. 1.

[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **71**, 356 (1911).

[2]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **13**, 233 (1897); **18**, 98 (1898).

wurden in der Form einer Kurve, der Entwässerungskurve $A_\beta 0 0_1 0_0$, entworfen, wie in Fig. 1 schematisch angedeutet wird.

Der ganze Vorgang wurde dann umgekehrt; das Gel der Reihe nach über immer weniger konzentrierte Mischungen von Schwefelsäure und Wasser gebracht und schliesslich über reines Wasser. So wurde die Wiederwässerungskurve 0_0 0_1 0_2 0_3 erhalten. Der Endpunkt 0_3 dieser Kurve stimmt nicht mit dem Ausgangspunkt der Entwässerungkurve überein, wie aus der Figur zu ersehen ist. Das bedeutet, dass das Gel, nachdem es über Schwefelsäure getrocknet war, weniger Wasser absorbiert, als es vor dem Entwässerungsvorgang enthielt. Die Wiederentwässerung erfolgt längs der Kurvenstücke $0_3 0_2 0_0$ und $0 0_1 0_0$. Der Zyklus $0_3 0_2 0\ 0_1 0_0 0_1 0_2 0_3$ kann durch geeignete Entwässerung und darauf folgende Wiederwässerung beliebig oft in der gegebenen Richtung wiederholt werden; aber der Verlauf des Kurvenstückes A_β ist ganz irreversibel. Der Punkt 0 wurde von van Bemmelen der „Umschlagspunkt" genannt; beim Wassergehalt, der dem Punkte 0 entspricht, wird das Gel undurchsichtig, und es wird erst wieder klar bei 0_1. Längs des Kurvenstückes $0\ 0_1$ wird eine beträchtliche Menge des Wassers unter fast konstantem Dampfdruck abgegeben.

Zsigmondy[1]) schreibt die Dampfdruckerniedrigung des Wassers im Gel der Kieselsäure dem Vorhandensein von äusserst feinen Kapillaren zu, und er berechnet aus der Dampfdruckerniedrigung im Umschlagsgebiet bei einem bestimmten Gel den Kapillarendurchmesser annähernd zu 5 $\mu\mu$. Dies soll nur eine Annäherung sein; aber Zsigmondy zeigt, dass das Resultat ganz mit den Folgerungen aus andern Eigenschaften des Kieselsäuregels übereinstimmt. Ferner erklärt er den Unterschied zwischen den Entwässerungs- und Wiederwässerungskurven durch die Annahme, dass der Krümmungsradius der Menisken der Flüssigkeitsoberflächen bei der Wiederwässerung grösser ist als bei der Entwässerung, ähnlich wie in einem unbenetzten Kapillarrohr ein Meniskus von grösserem Krümmungsradius gebildet wird, als in einem benetzten. Dem grössern Krümmungsradius entsprechend, besteht ein grösserer Dampfdruck, und daher wird bei einem gegebenen Wassergehalt des Gels der Dampfdruck der Wiederwässerung höher sein als bei der Entwässerung, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist.

Den Vorgang der Entwässerung wird man sich nach Zsigmondy in der folgenden Weise zu denken haben: Wir nehmen dabei der Einfachheit halber an, die das Innere des Gels durchziehenden Kapillaren zerfallen in eine bestimmte Anzahl von Gruppen K_1, K_2, . . ., so dass

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 71, 356 (1911).

jeder Gruppe ein bestimmter, von K_1 an abnehmender Kapillardurchmesser entspricht. Das Gel befinde sich zuerst im Gleichgewicht mit reinem Wasser. Dann werden die Enden der Kapillaren durch ebene Flächen abgeschlossen sein. Sinkt der Dampfdruck, so werden an Stelle der ebenen Flächen hohle Menisken treten, deren Krümmung durch den Dampfdruck bestimmt wird. Dabei findet eine geringe Abnahme des Wassergehaltes statt, entsprechend dem Kurvenstücke $0_3 0$. Der Dampfdruck sei so weit gesunken, dass der Halbmesser der Menisken gleich dem Halbmesser der Kapillaren K_1 geworden ist. In diesem Momente beginnt bei konstantem Dampfdruck die Entleerung der Kapillaren K_1. Die Entwässerungskurve wird durch eine Parallele zur Abszissenachse dargestellt. Ihr Anfangspunkt ist der Umschlagspunkt 0. Gleichzeitig bilden sich im Innern der Kapillaren K_1 mit Wasserdampf gefüllte Hohlräume, und damit beginnt die Trübung. Ist in den Kapillaren K_1 die Entleerung so weit vorgeschritten, dass keine zusammenhängenden Flüssigkeitssäulen oder quer zur Achse stehenden Flüssigkeitslamellen mehr vorhanden sind, so wird in ihnen doch noch eine Wasserschicht übrig bleiben, welche die innere zylindrische Oberfläche der Kapillaren überzieht. Bei weiter sinkendem Dampfdrucke verkleinern sich die Halbmesser der oberflächlichen Menisken in den Kapillaren K_2; an den vom Umschlagspunkte ausgehenden horizontalen Zweig der Entwässerungskurve schliesst sich ein ziemlich steil nach unten laufendes Stück. Dieses endigt, sobald der Halbmesser der Menisken gleich dem Halbmesser der Kapillaren geworden ist. Dann beginnt die Entleerung der Kapillaren K_2 bei konstantem Dampfdruck; es folgt ein zweites horizontales Stück der Entwässerungskurve. So schreitet der Prozess von der einen Kapillarengruppe zur andern fort. Der Dampfdruck wird endlich so weit sinken, dass der Halbmesser des ihm entsprechenden Meniskus gleich dem Halbmesser der letzten Kapillarengruppe geworden ist. Dann beginnt die Entleerung dieser Gruppe. Sind sie bis auf die der innern Oberfläche anhaftende Wasserhaut entleert, so verschwindet jede Trübung, und der zweite Umschlagspunkt ist erreicht. Zurückgeblieben sind noch ablösbare Wasserschichten an den innern Oberflächen der Kapillaren. Ihrer Entfernung entspricht das letzte Stück $0_1 0_0$ der Entwässerungskurve. Das mittlere Stück 00_1 der Entwässerungskurve würde nach dem Vorstehenden durch eine treppenartige Linie dargestellt sein. In Wirklichkeit aber werden die Durchmesser der Kapillaren alle möglichen Werte zwischen einem bestimmten grössten und einem bestimmten kleinsten annehmen, so dass an Stelle der Treppe eine stetig abfallende Kurve tritt.

Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Der Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung war, weitere Versuche mit dem Gel der Kieselsäure anzustellen, um zu ermitteln, ob die auf die Struktur des Gels angewandte Kapillaritätstheorie übereinstimmende Resultate geben würde, wenn Alkohol und Benzol anstatt des Wassers zur Füllung der Hohlräume gebraucht würden. Zu diesem Zweck wurde eine grössere Menge Kieselsäuregel bereitet, und mehrere Proben davon wurden der Entwässerung und Wiederwässerung unterworfen und die entsprechenden Versuchsreihen mit Alkohol und Benzol durchgeführt. Genau genommen wurden die ersten Entwässerungen usw. ausser Betracht gelassen und bloss die reversiblen Zyklen, dem Zyklus $0_3 0_2 0$ $0_1 0_0 0_1 0_2 0_3$ entsprechend (Fig. 1, S. 192) behandelt.

Herstellung des Kieselsäuregels.

Das in der vorliegenden Untersuchung benutzte Kieselsäuregel wurde auf folgende Weise hergestellt: 1000 ccm Natronwasserglas von ca. 25% wurden auf 3000 ccm verdünnt, und diese Lösung allmählich zu 333 ccm konzentrierter Salzsäure, die in einem 4 Literbecherglas enthalten war, unter Umrühren zugegeben. Zum Schluss wurden noch 90 ccm Wasserglas 1 : 6 zugefügt und dann von etwas ausgeschiedener Kieselsäure abfiltriert. 3000 ccm dieses Filtrates wurden dann in ein grosses Becherglas gebracht und unter Rühren noch 1200 ccm Wasserglas 1 : 6 ganz langsam hinzugefügt.

Die Mischung wurde filtriert, und das Filtrat blieb über Nacht stehen. Innerhalb 24 Stunden fand Gallertbildung statt; es wurde dann während einiger Tage dialysiert. Ein paar Klumpen des Gels wurden in kleinere Stücke zerbrochen; diese wurde mit konzentrierter Salzsäure behandelt, um vorhandene Spuren von Eisen und Tonerde aufzulösen. Sie wurden dann mit destilliertem Wasser bei 30—40° gewaschen, bis das Wasser mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab. Die Gelstücke wurden dann mit Löschpapier getrocknet und in einen Schwefelsäure enthaltenden Exsikkator gebracht.

Das über Schwefelsäure getrocknete Kieselsäuregel enthält noch eine gewisse Menge Wasser, das nur bei starker Erhitzung des Gels entfernt werden kann. Drei verschiedene Proben des Gels wurden sehr sorgfältig in einem konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Exsikkator getrocknet und dann in einem Platinschmelztiegel stark erhitzt; aus der Gewichtsdifferenz vor und nach dem Glühen ergab sich, dass das über Schwefelsäure getrocknete Gel 5·5% Wasser enthielt.

Versuche mit Wasser.

Beschreibung des Apparates. Der Apparat, in dem die Entwässerungs- und Wiederwässerungszyklen der Kieselsäure durchgeführt wurden, ist schon an anderer Stelle beschrieben worden [1]). Er besteht aus Glas und ermöglicht die Entwässerung und Wiederwässerung im luftleeren Raum. Dies hat einen grossen Vorteil vor der Methode von van Bemmelen, der, wie schon erwähnt, Exsikkatoren benutzte und bei Atmosphärendruck arbeiten musste. Der Vakuumapparat ist in Fig. 2 dargestellt.

Das Gefäss A, dessen Inhalt ungefähr 300 ccm beträgt, dient zur Aufnahme der Flüssigkeit, welche den erforderlichen Dampfdruck liefert; dieser wird mittels des Manometers B gemessen. Die Stücke des Kieselsäuregels, die geprüft werden sollen, sind in dem Gefäss D enthalten, das mit einem Hahn C_3 versehen ist. Dieses Gefäss D kann durch die ineinander passenden Röhren E und E^1 mit dem übrigen Teil des Apparates verbunden oder von demselben abgenommen werden. Der Apparat ist ferner mit Hähnen C_1 und C_2 versehen; alle Hähne und die normal geschliffene Glasverbindung, sowie das Ramsayfett (weiche Sorte), womit diese geschmiert werden, wurden von E. Leybold Nachfolger, Cöln, bezogen. Eine Gaedesche Rotationskapselpumpe wurde zum Evakuieren des Apparates gebraucht. Ein luftdichter, mit Chlorcalcium gefüllter Glasturm wurde zwischen die Pumpe und die Glasverbindung H eingeschaltet. Durch geeignete Stellung der Hähne C_1, C_2 und C_3 kann jeder Teil des Apparates entleert werden.

Ein Stück Aluminiumdraht K wird um das Gefäss gewunden und eine Schlinge in den Draht gemacht, damit das Gefäss auf die Wage gehängt werden kann. Vor jeder neuen Wägung wird das an dem Schliff E klebende Ramsayfett aufs sorgfältigste entfernt. Die hauptsächlichsten, zunächst festgestellten Gewichte sind die folgenden:

(a) Wägegefäss + Al. Draht + Fett + Luft,
(b) „ + „ + „ (ausgepumpt),
(c) „ + „ + „ + SiO_2 (über H_2SO_4) + Luft,
(d) „ + „ + „ + „ „ „ + „ (ausgepumpt).

Also ist das Gewicht der Luft im Wägegefäss = (a)—(b), und das Gewicht der Kieselsäure (über H_2SO_4) = (d)—(b).

Arbeitsmethode. Wenn die oben erwähnten Wägungen ausgeführt worden sind, kann das Kieselsäuregel der Entwässerung und Wieder-

[1]) R. Zsigmondy, W. Bachmann und E. F. Stevenson, Zeitschr. f. anorg. Chemie **75**, 189 (1912).

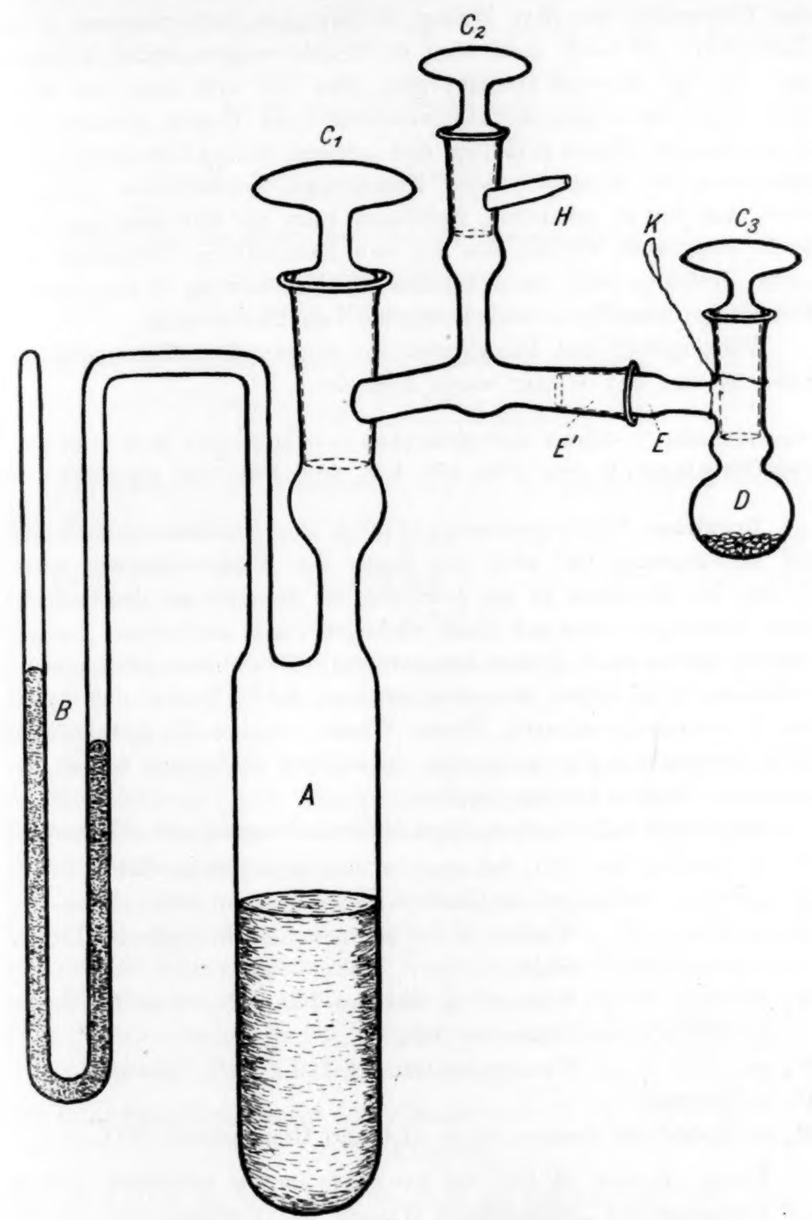


Fig. 2.

wässerung unterworfen werden. Nachdem das Gewicht der über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Gelsubstanz ermittelt ist, wird

das Wägegefäss mit dem Wasser enthaltenden Vakuumapparat A in Verbindung gebracht; dann wird es täglich weggenommen, gewogen usw., bis das Gewicht konstant wird. Das Gel wird dann der Reihe nach über Mischungen von Schwefelsäure und Wasser gebracht, die immer weniger Wasser enthalten, und jedesmal bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, bis es endlich über konzentrierte Schwefelsäure gebracht wird. Aus den so erhaltenen Resultaten kann die Entwässerungskurve leicht konstruiert werden, wie bei van Bemmelens Versuchen. Das ganze Verfahren wird dann bei der Wiederwässerung in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt, ähnlich wie bei van Bemmelen.

Wassergehalt und Dampfdruck der angewandten Mischungen von Schwefelsäure und Wasser waren folgende:

Wasserprozent:	0	26·87	42·76	51·00	55·03	58·14	60·24	62·17	66·22	71·48	100
Dampfdruck in mm:	0	0·65	2·79	4·76	5·88	6·79	7·40	7·94	8·90	9·94	12·70

Resultate. Drei verschiedene Proben des Kieselsäuregels wurden der Entwässerung und zwei von diesen der Wiederwässerung unterworfen. Im Anschluss an die Ableitung der Resultate aus den beobachteten Messungen muss auf einen wichtigen Punkt aufmerksam gemacht werden. Wenn das Gel über konzentrieter Schwefelsäure getrocknet ist, enthält es noch immer, wie oben erwähnt, 5·5 % Wasser und darum 94·5 % Kieselsäuresubstanz. Dieses Wasser, welches bei gewöhnlichen Temperaturen nicht zu entfernen ist, soll der Einfachheit halber „gebundenes" Wasser genannt werden.

Der Kürze halber mögen folgende Bezeichnungen verwandt werden:

G = Gewicht der SiO_2 Substanz in dem untersuchten Gel,
g = „ des „gebundenen" Wassers in dem untersuchten Gel,
W = „ „ Wassers im Gel bei irgend einem gegebenen Dampfdruck,
W_1 = „ „ Wassers im Gel pro 100 g des über H_2SO_4 getrockneten Gels,
W_2 = „ „ Wassers im Gel pro 100 g SiO_2 Substanz,
V_w = Volumen „ „ „ „ „ „ „ „ „
M_w = Anzahl der Grammoleküle H_2O pro Grammolekül SiO_2.

Unter „Wasser im Gel" ist das ganze im Gel enthaltene Wasser, mit Ausnahme des „gebundenen" Wassers, zu verstehen.

Die folgenden Beziehungen gelten:

$$W_1 = \frac{100\,W}{G+g}, \tag{1}$$

$$W_2 = \frac{100\ W}{G} = \frac{(G+g)W_1}{G}, \tag{2}$$

$$V_w = \frac{W_2}{0.99913} = \frac{(G+g)W_1}{0.99913\ G}, \tag{3}$$

$$M_w = \frac{60.3\ W}{18.016\ G} = \frac{60.3\,(G+g)W_1}{18.016 \,.\, 100\ G}, \tag{4}$$

wo 0·99913 das spezifische Gewicht des Wassers bei 15° ist,

60·3 das Molekulargewicht von SiO_2

und 18·016 das Molekulargewicht von Wasser.

Ferner gilt die folgende numerische Beziehung zwischen G und g:

$$\frac{100\ g}{G+g} = 5.5 \text{ oder } \frac{100\ g}{G} = 5.821.$$

Dies kann in die Gleichungen (2), (3) und (4) eingesetzt werden. Also sind:

$$W_2 = 1.0583\ W_1 \tag{2a}$$

$$V_w = 1.059\ W_1 \tag{3a}$$

$$M_w = 0.03542\ W_1 \tag{4a}$$

Die Mittelwerte von W_1 und die entsprechenden aus den Beziehungen (2a), (3a) und (4a) abgeleiteten Werte von W_2, V_w und M_w, sind in Tabelle (1) gegeben.

Die so erhaltenen Mittelwerte sind in der Form zweier Kurven, der Entwässerungs- und Wiederwässerungskurven, in Figur 3 wiedergegeben. Die Dampfdrucke sind als Ordinaten und die Wassergewichte W_2 als Abszissen aufgetragen.

In den Werten von W_2, V_w und M_w ist, wie oben erwähnt, die Menge des „gebundenen" Wassers nicht enthalten. Wir haben oben gesehen, dass 5·821 g „gebundenes" Wasser pro 100 g Kieselsäuresubstanz im Gel vorhanden sind. Also ist das ganze Gewicht des Wassers pro 100 g Kieselsäuresubstanz bei irgend einem gegebenen Dampfdruck:

$$W_2 + 5.821 \text{ g}.$$

Das entsprechende Volumen des Wassers ist:

$$V_w + 5.824 \text{ ccm},$$

und die Anzahl der Grammoleküle H_2O pro Grammolekül SiO_2 ist:

$$M_w + 0.1948.$$

In den van Bemmelenschen Kurven wird die Gesamtmenge des Wassers im Gel gegeben. Die in der vorliegenden Untersuchung be-

Tabelle 1.

I	II	III	IV	V
Dampfdruck des Wassers in mm	g Wasser pro 100 g Gel (W_1)	g Wasser pro 100 g SiO_2 Substanz (W_2)	Vol. Wasser pro 100 g SiO_2 Substanz (V_w) in ccm	g Mol. Wasser pro g Mol. SiO_2 (M_w)
		Leerung der Poren.		
12·70	53·34	56·44	56·48	1·889
9·94	50·60	53·55	53·59	1·792
8·90	48·86	51·70	51·74	1·731
7·94	43·13	45·64	45·67	1·528
7·40	34·27	36·27	36·29	1·214
6·79	24·47	25·90	25·91	0·867
5·88	17·66	18·69	18·70	0·625
4·76	12·85	13·60	13·61	0·456
2·79	7·88	8·34	8·34	0·279
0	0	0	0	0
		Füllung der Poren.		
	0	0	0	0
0·65	2·13	2·25	2·26	0·075
2·79	7·99	8·45	8·46	0·283
4·76	13·02	13·77	13·78	0·461
5·88	17·24	18·24	18·25	0·611
6·79	21·84	23·12	23·13	0·774
7·40	25·82	27·32	27·34	0·914
7·94	30·02	31·77	31·79	1·063
8·90	40·82	43·20	43·23	1·446
9·94	49·40	52·27	52·31	1·750
12·70	53·34	56·44	56·48	1·889

nutzte Darstellungsart wurde gewählt, weil man durch dieselbe die Resultate für Wasser, Alkohol und Benzol besser vergleichbar machen kann. Infolgedessen ist der Punkt 0_0 in Figur 3 der Nullpunkt der Abszissenachse, in der van Bemmelenschen Kurve (Fig. 1, S. 192) aber liegt der Punkt 0_0 auf der rechten Seite des Nullpunktes der Abszissenachse, dem „gebundenen“ Wasser im Gel entsprechend. Auch in den folgenden Kurven ist die hier angewandte Art der Darstellung beibehalten.

Die Kurven in Fig. 3 sind den von van Bemmelen erhaltenen sehr ähnlich, was beim Vergleich mit Fig. 1 ersichtlich wird. Es sind jedoch einige Unterschiede zu beobachten. Zum Beispiel wird der Umschlagspunkt, d. h. der Punkt, wo das Gel während der Entwässerung undurchsichtig wird, nicht so gut in der vorliegenden Kurve definiert, wie in der schematischen von van Bemmelen. Ferner ist der Teil $0 0_1$, der Entwässerungskurve in Fig. 1 weniger geneigt als in Fig. 3.

Versuch nach der van Bemmelenschen Methode. Um die nach beiden Methoden erhaltenen Resultate besser vergleichen zu können, wurde ein Teil desselben Gels, welches bei der Entwässerung und Wiederwässerung im Vakuumapparat benutzt wurde, nach der van Bemmelenschen Methode behandelt, d. h. das Gel wurde der Reihe nach über verschiedene Mischungen von Schwefelsäure und Wasser in Exsikkatoren gebracht. Die Resultate dieser Versuchsreihe, sowie diejenigen des vorigen Versuchs sind in Fig. 4 graphisch dargestellt[1]).

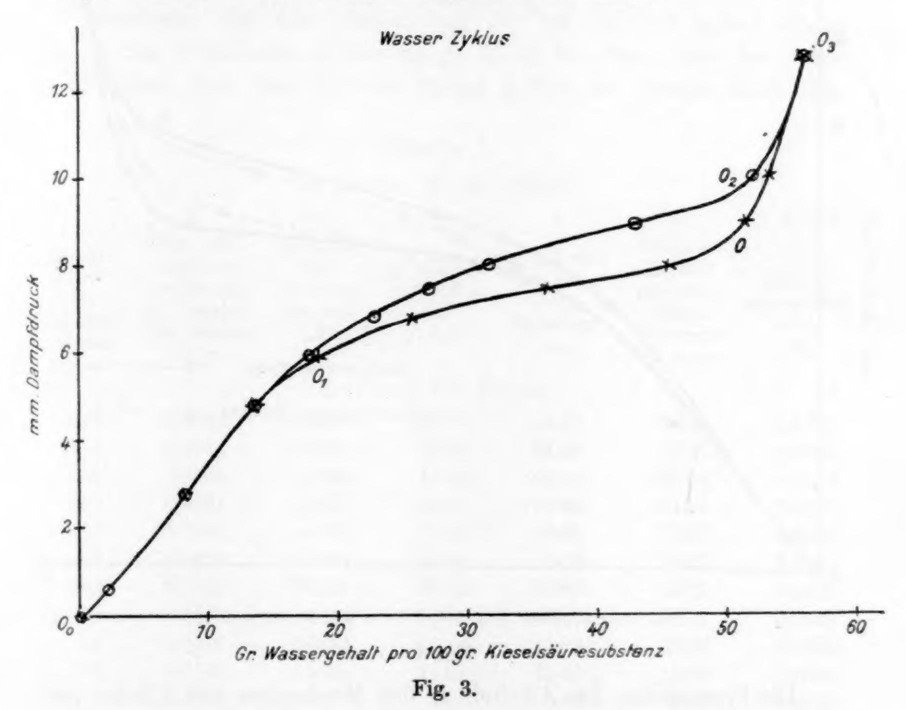


Fig. 3.

Man sieht, dass der von den Entwässerungs- und Wiederwässerungskurven eingeschlossene Flächeninhalt beim Exsikkatorversuch grösser ist als beim Vakuumapparatversuch. Der Unterschied hierbei scheint die Folge der Wirkung der in den Poren vorhandenen Luft zu sein.

Versuche mit Alkohol.

Die Versuche mit Alkohol wurden gleichfalls mit dem oben beschriebenen Vakuumapparat ausgeführt (Fig. 2, S. 197). Die Hähne

[1]) Bezüglich der Berechnung der Resultate verweise ich auf die Dissertation.

wurden mit Ramsayfett „zäh" geschmiert, da die weiche Sorte im Alkoholdampf leichter löslich ist.

Mehrere Mischungen von Äthylalkohol und reinem Glycerin, von Frl. E. F. Stevenson hergestellt, wurden bei der Untersuchung der Alkoholabsorption durch das Gel Nr. (6) benutzt. Da die Mischungen zur Zeit der Versuche einige Monate alt waren, wurden frische Mischungen hergestellt und bei der Gelprobe Nr. (7) angewandt.

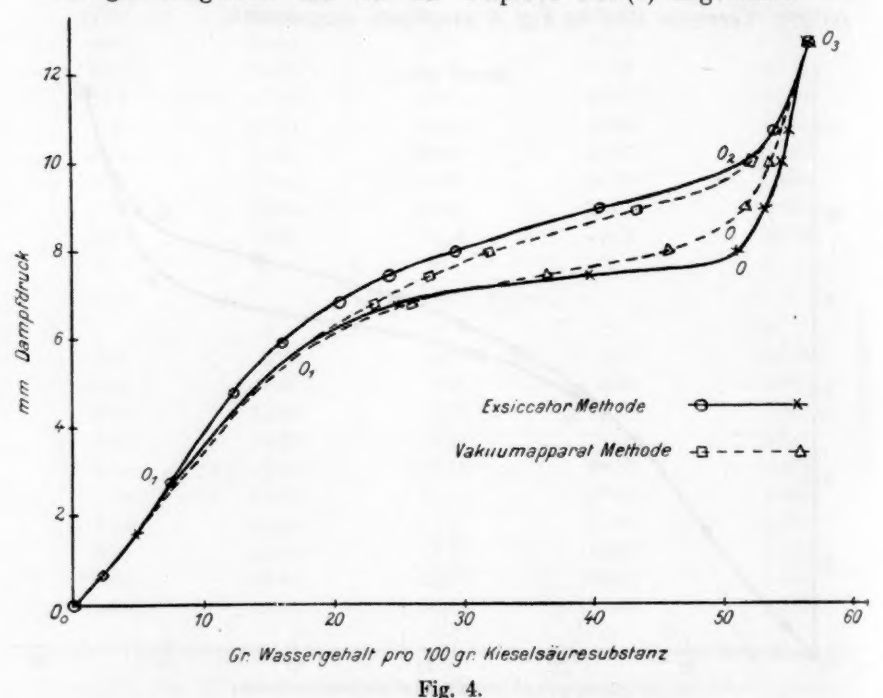


Fig. 4.

Die Prozentsätze des Alkohols in den Mischungen von Alkohol und Glycerin, die bei den Versuchen angewandt wurden, und die entsprechenden Dampfdrucke sind folgende:

Gel Nr. (6).

Prozent Alkohol:	0	2·0	5·5	10·0	14·0	16·5	18·3	22·5	33·5	44·0	67·5	100
Dampfdruck in mm:	1·0	5·0	10·2	15 2	18·5	19·3	21·0	22·8	25·3	27·0	30·0	32·6

Gel Nr. (7).

Prozent Alkohol:	0	2·0	5·0	9·0	14·0	18·3	27·5	53·0	100
Dampfdruck in mm:	1·0	5·0	10·0	14·0	18·5	21·0	24·0	28·5	32·6

Die Methode, nach der die Dampfdruckkonzentrationskurven für Alkohol erhalten wurden, war dieselbe wie die bei den Entwässerungs-

und Wiederwässerungskurven angewandte. Das zu untersuchende Gel wurde in ein Wägegefäss gebracht und über konzentrierter Schwefelsäure in einem Vakuumapparat getrocknet; sein Gewicht wurde bestimmt. Es wurde dann in eine Atmosphäre von gesättigtem Alkoholdampf gebracht und sein Gewicht wieder bestimmt. Im übrigen wurde ähnlich verfahren wie beim Hydrogel. Aus den ermittelten Gewichten wurden die Dampfdruckkonzentrationskurven erhalten. Die Resultate der Messungen sind in den Tabellen 2 und 3 gegeben.

Resultate. Bei der Bestimmung der im Gel bei irgend einem Dampfdruck enthaltenen Alkoholmenge ist zu beachten, dass der Raum im Wägefäss über dem Gel mit Dampf gefüllt ist. Darum muss eine

Tabelle 2.

Gel Nr. (6). Menge 0·7689 g.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Dampfdruck des Alkohols in mm	Gew. des Alkohols im Gel und d. Dampfs im Gefäss in g	Gewicht des Alkohols im Gel (A) in g	g Alkohol pro 100 g Gel (A_1)	g Alkohol pro 100 g SiO_2-Substanz (A_2)	Volumen Alkohol pro 100 g SiO_2-Substanz (V_a) in ccm	g-Mol Alkohol pro g-Mol SiO_2 (M_a)
			Leerung der Poren.			
32·6	0·3294	0·3281	42·67	45·15	56·65	0·5912
30·0	0·3274	0·3262	42·42	44·90	56·33	0·5878
27·0	0·3245	0·3234	42·06	44·50	55·84	0·5827
22·8	0·3181	0·3172	41·26	43·66	54·78	0·5717
21·0	0·2983	0·2975	38·69	40·95	51·37	0·5360
18·5	0·2699	0·2692	35·01	37·05	46·49	0·4851
15·2	0·1812	0·1806	23·49	24·85	31·18	0·3254
10·2	0·1473	0·1469	19·11	20·22	25·37	0·2648
5·0	0·1297	0·1295	16·84	17·83	22·36	0·2333
3·0	0·1124	0·1124	14·61	15·46	19·40	0·2025
0	0·0377	0·0377	4·90	5·19	6·51	0·0679
			Füllung der Poren.			
0	0	0	0	0	0	0
5·0	0·1267	0·1265	16·45	17·42	21·85	0·2280
10·2	0·1487	0·1483	19·29	20·42	25·61	0·2673
15·2	0·1817	0·1811	23·55	24·92	31·27	0·3263
18·5	0·2291	0·2284	29·70	31·44	39·44	0·4116
19·3	0·2409	0·2401	31·22	33·05	41·46	0·4326
21·0	0·2687	0·2679	34·84	36·88	46·26	0·4828
22·8	0·2918	0·2909	37·83	40·03	50·22	0·5241
27·0	0·3229	0·3218	41·85	44·29	55·57	0·5798
30·0	0·3255	0·3243	42·17	44·63	55·99	0·5843
32·6	0·3294	0·3281	42·67	45·15	56·65	0·5912

Tabelle 3.

Gel Nr. (7). Menge 0·7200 g.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Dampfdruck des Alkohols in mm	Gew. des Alkohols im Gel und d. Dampfs im Gefäss in g	Gewicht des Alkohols im Gel (A) in g	g Alkohol pro 100 g Gel (A_1)	g Alkohol pro 100 g SiO_2-Substanz (A_2)	Volumen Alkohol pro 100 g SiO_2-Substanz (V_a) in ccm	g-Mol Alkohol pro g-Mol SiO_2 (M_a)
			Leerung der Poren.			
32·6	0·3099	0·3086	42·88	45·37	56·93	0·5940
28·5	0·3078	0·3062	42·53	45·01	56·46	0·5893
24·0	0·3036	0·3026	42·04	44·48	55·81	0·5824
21·0	0·2972	0·2963	41·16	43·55	54·64	0·5701
18·5	0·2424	0·2416	33·56	35·52	44·55	0·4650
14·0	0·1706	0·1700	23·61	24·99	31·35	0·3272
10·0	0·1401	0·1397	19·41	20·54	25·77	0·2689
5·0	0·1208	0·1206	16·75	17·73	22·24	0·2321
3·0	0·1018	0·1018	14·14	14·96	18·77	0·1959
0	0·0320	0·0320	4·44	4·70	5·89	0·0615
			Füllung der Poren.			
0	0	0	0	0	0	0
1·0	0·0660	0·0660	9·17	9·71	12·18	0·1271
5·0	0·1188	0·1186	16·48	17·44	21·88	0·2283
10·0	0·1364	0·1360	18·89	19·99	25·09	0·2618
14·0	0·1683	0·1677	23·29	24·65	30·92	0·3227
18·5	0·2086	0·2078	28·87	30·56	38·34	0·4000
21·0	0·2448	0·2439	33·88	35·85	44·98	0·4693
24·0	0·2944	0·2934	40·76	43·13	54·11	0·5647
28·5	0·3046	0·3034	42·14	44·60	55·95	0·5838
32·6	0·3099	0·3086	42·88	45·37	56·93	0·5940

Korrektion für das Gewicht des über dem Gel vorhandenen Alkoholdampfs gemacht werden. Ein konkretes Beispiel wird zeigen, wie die Korrektion durchzuführen ist. Aus der Kolumne II der Entleerungskurve in Tabelle 2 kann man ersehen, dass für einen Dampfdruck von 21·0 mm das Gewicht des im Gel und im Gefäss enthaltenen Alkohols 0·2983 g beträgt. Da die Dichte des Dampfs proportional dem Dampfdruck ist, und $8{\cdot}362 \,.\, 10^{-5}$ die Dichte von gesättigtem Alkoholdampf bei 15° ist, ist die Dichte des Dampfs bei einem Druck von 21·0 mm:

$$\frac{8{\cdot}362 \,.\, 10^{-5} \,.\, 21{\cdot}0}{32{\cdot}6}.$$

Nun wurde das Volumen des Raumes über dem Gel im Wägegefäss auf 15·63 ccm festgestellt. Darum ist das Gewicht des Dampfs:

$$\frac{8{\cdot}362 \,.\, 10^{-5} \,.\, 21{\cdot}0 \,.\, 15{\cdot}63}{32{\cdot}6} = 0{\cdot}0008 \text{ g}.$$

Das wahre Gewicht des im Gel enthaltenen Alkohols bei einem Dampfdruck von 21·0 mm ist somit:

$$0{\cdot}2983 - 0{\cdot}0008 = 0{\cdot}2975 \text{ g}$$

der in der Kolumne III der Tabelle 2 gegebene Wert.

Die Korrektionen für die andern Fälle wurden in derselben Art ausgeführt. Es sei hier erwähnt, dass bei den Versuchen mit Wasser Korrektionen für den im Wägegefäss enthaltenen Wasserdampf nicht ausgeführt wurden, da ihr Einfluss auf die Resultate als zu geringfügig erkannt wurde.

Der Kürze halber mögen folgende Bezeichnungen angewandt werden:

G = Gewicht der SiO_2 Substanz in dem untersuchten Gel,
g = „ des „gebundenen" Wassers in dem untersuchten Gel,
A = „ „ Alkohols im Gel bei irgend einem gegebenen Dampfdruck,
A_1 = „ „ „ pro 100 g des über H_2SO_4 getrockneten Gels,
A_2 = „ „ „ pro 100 g SiO_2 Substanz,
V_a = Volumen „ „ „ „ „ „ ,
M_a = Anzahl der Grammoleküle pro Grammolekül SiO_2.

Dann gelten die folgenden Beziehungen:

$$A_1 = \frac{100\,A}{G+g}, \tag{1}$$

$$A_2 = \frac{100\,A}{G} = \frac{(G+g)\,A_1}{G}, \tag{2}$$

$$V_a = \frac{A_2}{0{\cdot}797} = \frac{(G+g)\,A_1}{0{\cdot}797\,G}, \tag{3}$$

$$M_a = \frac{60{\cdot}3\,A}{46{\cdot}048\,G} = \frac{60{\cdot}3\,(G+g)\,A_1}{46{\cdot}048 \,.\, 100\,G}, \tag{4}$$

wo 0·797 das spezifische Gewicht des benutzten Alkohols bei 15° ist:
60·3 das Molekulargewicht von SiO_2
und 46·048 das Molekulargewicht von Alkohol.

Die numerische Beziehung:

$$\frac{G+g}{G} = 1{\cdot}0583$$

gilt, wie im Falle des Wasserversuchs. Setzt man dies in die Gleichungen (2), (3) und (4) ein, so werden die folgenden Beziehungen erhalten:

$$A_2 = 1{\cdot}0583\,A_1\,, \tag{2a}$$

$$V_a = 1{\cdot}3276\,A_1\,, \tag{3a}$$

$$M_a = 0{\cdot}01385\,A_1\,. \tag{4a}$$

Die Werte von A_1 und die entsprechenden nach den Beziehungen (2a), (3a) und (4a) berechneten Werte von A_2, V_a und M_a sind in den Kolumnen IV, V, VI und VII der Tabellen 2 und 3 oben gegeben

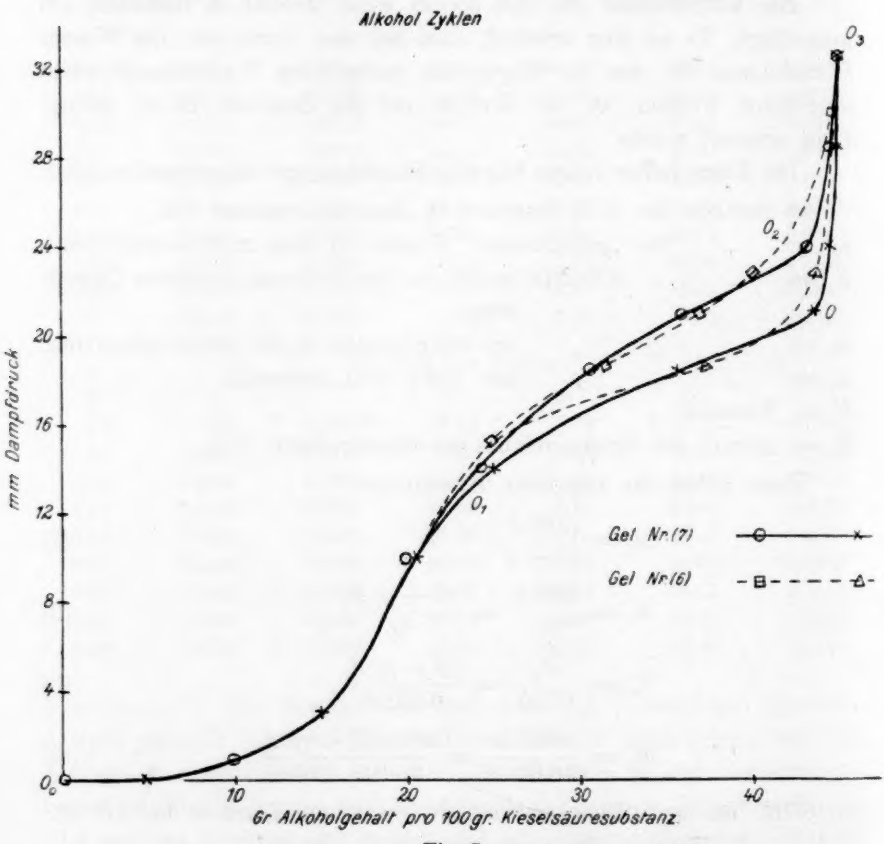


Fig. 5.

Man kann aus den Tabellen 2 und 3 sehen, dass das Gewicht des Gels über konzentrierter Schwefelsäure, nachdem das Gel dem Alkoholhysteresiszyklus unterworfen war, grösser ist wie vorher. Dies ist vielleicht die Folge der Absorption einer gewissen Alkoholmenge durch das im Gel „gebundene“ Wasser oder des Vorhandenseins einer kleinen Menge von kondensiertem Glycerindampf oder die Folge beider Ursachen.

Die Werte in der Kolumne V der Tabellen 2 und 3 sind in Fig. 5 graphisch dargestellt. Die Resultate der beiden Versuchsreihen stimmen nicht ganz miteinander überein. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die beim Gel Nr. (6) angewandten Mischungen von Alkohol und Glycerin nicht so frisch waren wie die beim Gel Nr. (7).

Versuche mit Benzol.

Der Apparat. Der bei den Versuchen mit Benzol angewandte Vakuumapparat war etwas anders konstruiert als der bei den Wasser- und Alkoholversuchen. Er ist in Fig. 6 dargestellt.

Der wesentliche Unterschied liegt in der Art der Verbindung zwischen dem Wägegefäss und dem übrigen Apparat[1]). Das Ende des Armes F des Wägegefässes D passt auf ein normal geschliffenes Glasrohr F'. Ein Glasbecher G passt auf den unteren Teil des Rohrs F'. Dieser Becher ist mit Quecksilber gefüllt, das dazu dient, die Verbindung zwischen dem Wägegefäss und dem übrigen Apparat luftdicht zu machen. Die andern Teile des Apparats sind ganz dieselben wie beim Apparat in Fig. 2 (S. 197).

Auf grosse Schwierigkeiten stiess man anfangs bei dem Versuche, den Apparat luftdicht zu machen; da das Ramsayfett in Benzol sehr löslich ist, konnte es nicht zum Schmieren der Hähne gebraucht werden. Endlich wurde ein Schmiermittel gefunden, das sehr gute Resultate gab. Es wird durch Auflösen von Dextrin oder Gummi arabicum in Glycerin bei einer dem Siedepunkt von Glycerin nahen Temperatur hergestellt[2]). Das Fett kann in jeder beliebigen Festigkeit hergestellt werden; aber man muss bei der Herstellung sehr vorsichtig sein, um ein Anbrennen des Dextrins oder Gummi arabicums zu verhindern, bevor es im Glycerin gelöst ist. Das neue Schmiermittel ist im Alkohol oder Benzol nicht, aber im Wasser leicht löslich, so dass man darauf achten muss, dasselbe gegen Berührung mit feuchter Luft zu schützen. Dies wurde bei dem in Fig. 6 dargestellten Vakuumapparat dadurch erreicht, dass die Hähne C_1 und C_2 mit etwas Quecksilber bedeckt wurden; ferner wurde ein mit Hähnen versehenes Chlorcalciumrohr mit H in Verbindung gebracht. Da das Gefäss D von dem übrigen Apparat entfernt, täglich gewogen und nach jedem Wägen wieder mit

---

[1]) Vgl. R. Zsigmondy, W. Bachmann u. E. F. Stevenson, Zeitschr. f. anorg. Chemie **85**, 189 (1912).

[2]) Ein sehr zähes Fett bestand aus gleichen Gewichtsteilen Dextrin und Glycerin; gewöhnlich wurden aber in der vorliegenden Untersuchung weniger zähe Fette benutzt.

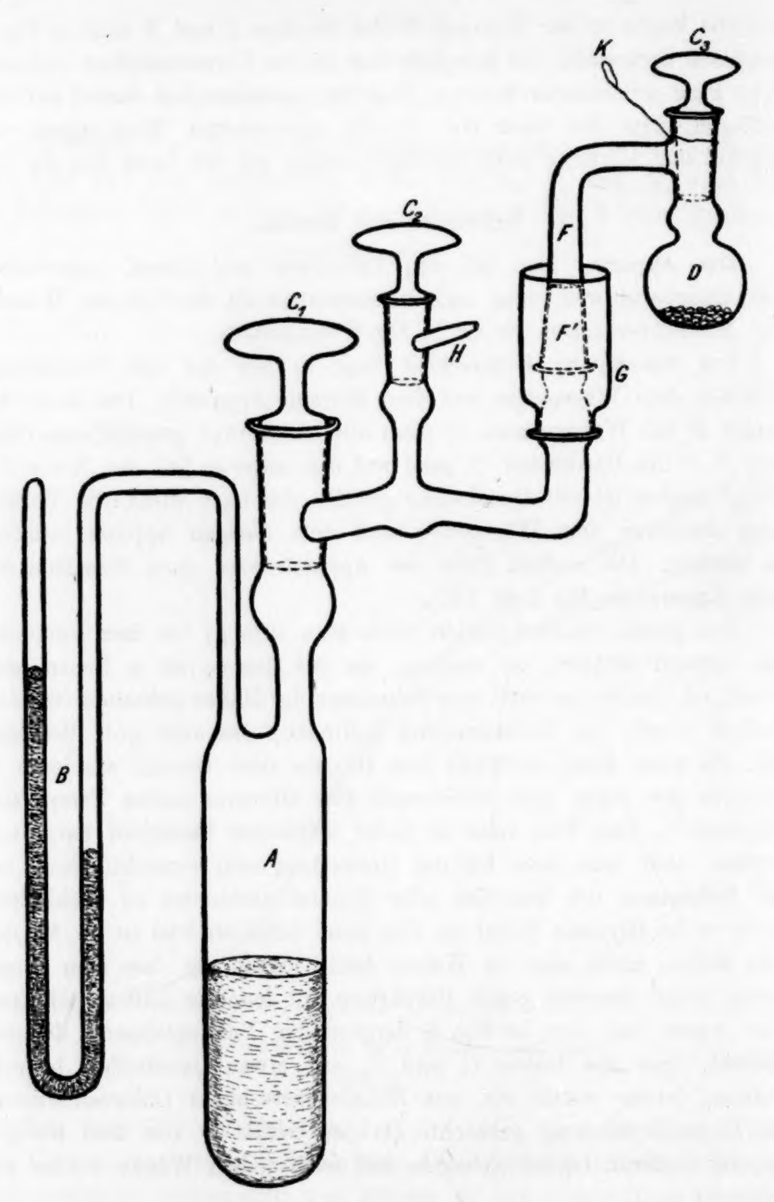


Fig. 6.

dem Apparat in Verbindung gebracht werden musste, so konnte der Hahn C_3 nicht mit Quecksilber bedeckt werden. Um der Feuchtigkeit den Zutritt zum Glycerinfett zu verhindern, wurde der obere Teil des

Hahns C_3 mit Ramsayfett und der untere Teil, der durch Benzoldampf im Gefäss D beeinflusst werden konnte, mit Glycerinfett geschmiert.

Die Methode, nach der die Hysteresiszyklen für Benzol erhalten wurden, war dieselbe, wie die in den Versuchen mit Wasser und Alkohol angewandte. Es wurden mehrere Mischungen von Benzol und Paraffinöl hergestellt, und deren Dampfdrucke mit Hilfe eines Vakuumapparats gemessen.

Die Konzentrationen und Dampfdrucke der angewandten Mischungen von Benzol und Paraffinöl waren folgende:

Prozent Benzol:	0	3·0	7·5	14·0	24·0	40·0	60·0	100
Dampfdruck in mm:	2·0	10·0	20·0	30·0	40·0	50·0	56·0	60·0

Wie in den vorhergehenden Versuchen wurden die Teile des untersuchten Gels erst alle im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Resultate. Zwei Teile des Gels wurden untersucht und die Korrektionen für das Gewicht des Benzoldampfs in dem Raum über dem Gel im Wägegefäss wurden unter denselben Annahmen angebracht wie bei den Alkoholversuchen.

Die folgenden Bezeichnungen können hier eingeführt werden:

G = Gewicht der SiO_2-Substanz in dem untersuchten Gel,
g = „ des „gebundenen" Wassers in dem untersuchten Gel,
B = „ „ Benzols im Gel bei irgend einem gegebenen Dampfdruck,
B_1 = „ „ „ „ „ pro 100 g des über H_2SO_4 getrockneten Gels,
B_2 = „ „ „ „ „ pro 100 g SiO_2-Substanz,
V_b = Volumen „ „ „ „ „ „ „ ,
M_b = Anzahl der Grammoleküle Benzol pro Grammolekül SiO_2.

Dann gelten die folgenden Beziehungen:

$$B_1 = \frac{100\,B}{G+g}, \tag{1}$$

$$B_2 = \frac{100\,B}{G} = \frac{(G+g)\,B_1}{G}, \tag{2}$$

$$V_b = \frac{B_2}{0{\cdot}884} = \frac{(G+g)\,B_1}{0{\cdot}884\,G}, \tag{3}$$

$$M_b = \frac{60{\cdot}3\,B}{78{\cdot}048\,G} = \frac{60{\cdot}3\,(G+g)\,B_1}{74{\cdot}048\,.\,100\,G}, \tag{4}$$

wo 0·884 das spezifische Gewicht des benutzten Benzols bei 15° ist

60·3 das Molekulargewicht von SiO_2

und 78·048 das Molekulargewicht von Benzol.

Wie vorher gilt die numerische Beziehung:

$$\frac{G+g}{G} = 1{\cdot}0583 .$$

Also sind:

$$B_2 = 1{\cdot}0583\, B_1 , \quad (2a)$$

$$B_b = 1{\cdot}197\, B_1 , \quad (3a)$$

$$M_b = 0{\cdot}008176\, B_1 . \quad (4a)$$

Die Mittelwerte von B_1 und die entsprechenden nach den Beziehungen (2a), (3a) und (4a) berechneten Werte von B_2, V_b und M_b sind in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4.

I Dampfdruck des Benzols in mm	II g Benzol pro 100 g Gel (B_1)	III g Benzol pro 100 g SiO_2-Substanz (B_2)	IV Vol. Benzol pro 100 g SiO_2-Substanz (V_b) in ccm	V g-Mol Benzol pro g-Mol SiO_2 (M_b)
		Leerung der Poren.		
60	46·20	48·89	55·30	0·3777
56	45·34	47·99	54·28	0·3707
50	44·81	47·42	53·64	0·3663
40	44·74	47·34	53·55	0·3657
30	42·76	45·25	51·18	0·3496
20	27·88	29·51	33·38	0·2280
10	16·04	16·97	19·20	0·1311
3	8·59	9·09	10·29	0·0702
0	0	0	0	0
		Füllung der Poren.		
0	0	0	0	0
2	6·18	6·54	7·40	0·0505
10	16·18	17·12	19·36	0·1323
20	26·03	27·55	31·16	0·2129
30	36·93	39·08	44·21	0·3019
40	44·23	46·81	52·94	0·3616
50	44·87	47·49	53·71	0·3668
56	45·18	47·82	54·09	0·3694
60	46·20	48·89	55·30	0·3777

Die Werte in der Kolumne III sind in Fig. 7 graphisch dargestellt.

Vergleich der Resultate.

Die Hysteresiskurven, die bei den Versuchen mit Wasser, Alkohol und Benzol erhalten worden sind, sind im Charakter einander sehr ähnlich. Um einen bessern Vergleich der Kurven in den drei Fällen zu ermöglichen, wurden die Werte der Volumina der im Gel bei verschiedenen Dampfdrucken vorhandenen Flüssigkeiten in Fig. 8 dargestellt.

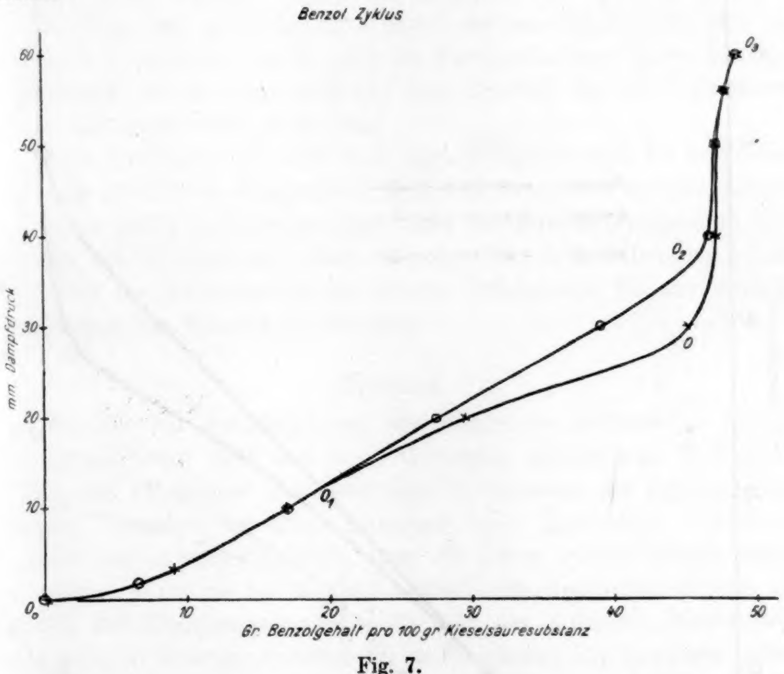


Fig. 7.

Einer der wichtigsten zu beobachtenden Punkte ist der, dass die Volumina der über gesättigten Dämpfen im Gel vorhandenen Flüssigkeiten in den drei Fällen ungefähr dieselben sind. Die Mittelwerte der Volumina pro 100 g Kieselsäuresubstanz bei gesättigten Dampfdrucken sind die folgenden:

$$\left.\begin{aligned} V_w &= 56{\cdot}48 \text{ ccm} \\ V_a &= 56{\cdot}79 \quad „ \\ V_b &= 55{\cdot}30 \quad „ \end{aligned}\right\} \text{ Mittelwert } 56{\cdot}19 \text{ ccm.}$$

Der niedrige Wert bei Benzol ist wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben, dass die Resultate der Versuche mit Benzol nicht ganz so genau sind, wie die mit Wasser und Alkohol. Mit Benzol konnten

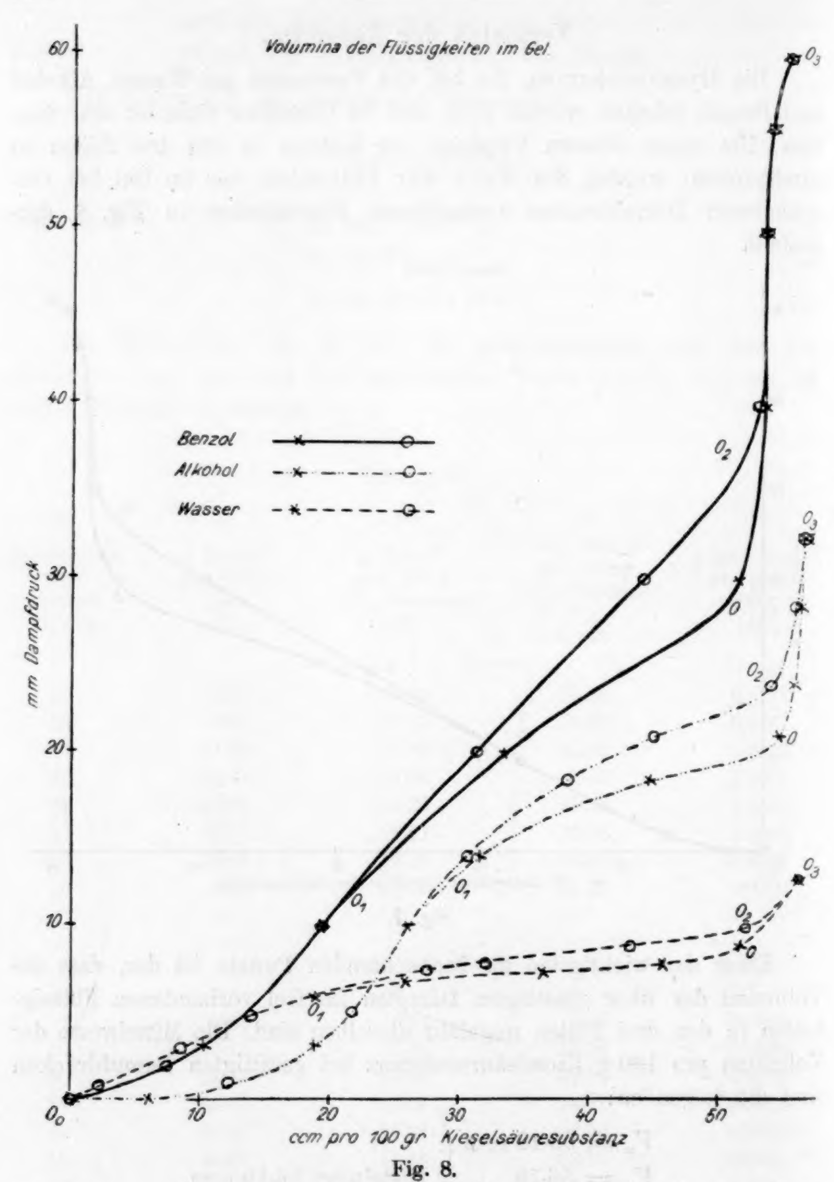


Fig. 8.

die Fehlerquellen, wegen der Absorption von Feuchtigkeit durch das Glycerinfett, womit die Hähne der Wägegefässe geschmiert waren, grösser sein als in den beiden andern Fällen.

Die Resultate bestätigen u. a. die Bachmannschen Beobachtungen[1]).

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **79**, 202 (1913).

Er fand, dass die Volumina der verschiedenen vom Kieselsäuregel absorbierten Flüssigkeiten für irgend ein gegebenes Gel dieselben waren. Dies bestätigt die Annahme, dass die Flüssigkeiten die Poren des Gels füllen, ohne chemische Verbindungen mit der Kieselsäuresubstanz zu bilden.

Ein anderer Punkt, der aus Fig. 8 zu sehen ist, ist der, dass bei Alkohol eine grössere Flüssigkeitsmenge bei niedrigen Dampfdrucken absorbiert wird als bei Wasser und Benzol. Dies kann vielleicht auf eine Wirkung des „gebundenen" Wassers zurückzuführen sein oder auf Spuren von Glycerin, welche sich im Gel kondensiert haben könnten. Andererseits ist es auch möglich, dass Alkohol von der Gelsubstanz stärker adsorbiert wird als Wasser.

Nach Freundlich[1]) und auch nach Zsigmondy[2]) ist der reversible Teil der Entwässerungskurve $0_1\,0_0$ auf Adsorption zurückzuführen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Entwässerungskurve ähnlich wie die Alkoholkurve einen konvexen Ast $0_1\,0_0$ aufweisen würde, wenn man die Entwässerung bei höherer Temperatur bis zur völligen Vertreibung des Wassers durchführte.

Theorie.

Aus der bei der Entleerung der Hohlräume auftretenden Dampfdruckerniedrigung lässt sich unter Annahme zylindrischer Hohlräume im Gel der Kieselsäure annähernd der Durchmesser der Kapillaren berechnen. Natürlich ist diese Annahme wohl nicht ganz zutreffend; vielmehr ist es wahrscheinlich, dass die Poren andere Gestalt haben. Bei obiger Annahme ist es aber möglich, die Kapillaritätsgesetze auf das Gel der Kieselsäure anzuwenden und den mittleren Durchmesser der Kapillaren in erster Annäherung zu berechnen. Die Annahme anders gestalteter Hohlräume, z. B. kugel- oder würfelförmiger, würde eine Erweiterung der Theorie erforderlich machen.

Aus bekannten Betrachtungen der Gleichgewichtsverhältnisse für das System, bestehend aus einem in eine ebene Flüssigkeitsoberfläche eintauchenden Kapillarrohr AB (Fig. 9) von kreisförmigem Querschnitt, erhalten wir[3]):

$$r = \frac{2\,T s_0}{\sigma p_0 \log_e \frac{p_0}{p_1} - s_0 (p_0 - p_1)}, \tag{1}$$

wo:

[1]) Kapillarchemie, S. 491 und Fig. 69. S. 488.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 71, 368 (1911).

[3]) Vgl. die Ableitung der Formel in der Dissertation.

H = Höhe, bis zu welcher die Flüssigkeit im Rohr AB über die ebene Oberfläche CD steigt,
σ = Dichte der Flüssigkeit,
s_0 = Dampfdichte an der Oberfläche CD,
p_0 = Dampfdruck an der Oberfläche CD,
p_1 = Dampfdruck an der Oberfläche des Meniskus EF,
T = Oberflächenspannung,
r = Radius des Kapillarrohrs.

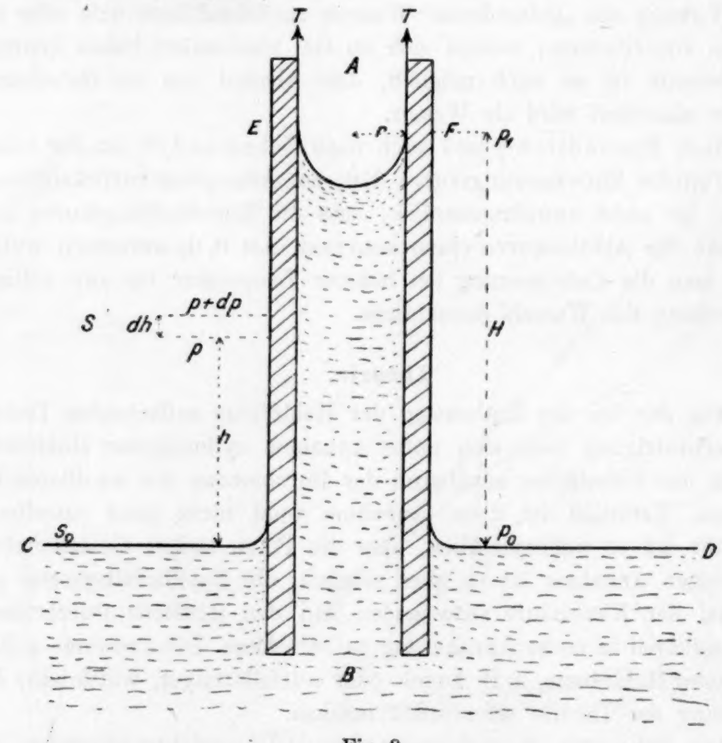


Fig. 9.

Entwickelt man $\log_e \frac{p_0}{p_1}$ in eine Reihe, so ist:

$$r = \frac{2\,T \cdot s_0}{(\sigma - s_0)(p_0 - p_1) + \frac{1}{2}\sigma p_0\left(\frac{p_0 - p_1}{p_0}\right)^2 + \frac{1}{3}\sigma p_0\left(\frac{p_0 - p_1}{p_0}\right)^3 + \cdots} \qquad (2)$$

Die Formel, die Minkowski[1]) abgeleitet hat, und die Zsigmondy[2]) auf den Fall des Gels der Kieselsäure schon angewandt hat, ist:

[1]) Enzyklopädie d. mathematischen Wiss., V 1 Heft 4, 571, Leipzig (1907).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 71, 364 (1911).

$$p_0 - p_1 = T \cdot \frac{s_0}{\sigma - s_0} \cdot \frac{2}{r}$$

oder:

$$r = \frac{2\,T \,.\, s_0}{(\sigma - s_0)(p_0 - p_1)}.$$

Diese Formel folgt direkt aus der Formel (2), wenn $(p_0 - p_1)$ verschwindend klein gegen p_0 ist. Dies ist aber nicht der Fall bei der Anwendung der Formel auf das Gel der Kieselsäure, wie wir später sehen werden. Also können wir die Minkowskische Formel ausser Betracht lassen.

Bei der Anwendung der Kapillaritätstheorie auf die Struktur des Gels der Kieselsäure ist $s_0\,(p_0 - p_1)$ verschwindend klein gegen $\sigma p_0 \log_e \frac{p_0}{p_1}$. Also kann man die Formel (1) so vereinfachen:

$$r = \frac{2\,T \,.\, s_0}{\sigma p_0 \log_e \frac{p_0}{p_1}}$$

oder, wenn man den Logarithmus auf die Basis 10 überträgt:

$$r = \frac{2\,T \,.\, s_0 \,.\, 0{\cdot}4343}{\sigma p_0 \log_{10} \frac{p_0}{p_1}}. \tag{3}$$

Anwendung der Theorie.

Die soeben erhaltenen Resultate können auf den Fall des Kieselsäuregels bei dem Punkt angewandt werden, wo das Gel trübe wird, und dieser ist, wie schon erwähnt, von van Bemmelen Umschlagspunkt (Punkt 0 in Fig. 1, S. 192) genannt worden. Als Umschlagspunkte werden von mir die Punkte grösster Krümmung der Entleerungskurven angenommen; es sind keine deutlichen Knicke vorhanden, wie in den van Bemmelenschen Kurven.

Nach obigen Ausführungen sind im Umschlagspunkt an der Oberfläche des Gels konkave Menisken ausgebildet. Es wird also eine Dilatation der Flüssigkeit und eine entsprechende Kompression der Gelsubstanz vorhanden sein [1]), ebenso wie ein Zug auf die Flüssigkeitssäule in einem Kapillarrohr besteht, und ein gleicher und entgegengesetzter Druck auf das Rohr selbst. Bei grössern Krümmungsradien wird die Spannung im Gel geringer sein, bei ebener Oberfläche ganz aufgehoben [1]). Wird daher das Gel in eine Atmosphäre von gesättigtem Dampf

[1]) Vgl. R. Zsigmondy, Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 366 (1911).

gebracht, so muss es — entsprechend der durch die Entspannung bedingten Volumvergrösserung — etwas mehr Flüssigkeit aufnehmen, als im Umschlagspunkt. Dies ist tatsächlich, wie aus Fig. 8 (S. 212) zu entnehmen ist, der Fall. Bei Wasser ist diese Flüssigkeitsaufnahme, entsprechend der grössern Oberflächenspannung des Wassers, grösser als bei Alkohol oder Benzol[1]).

Ferner muss bemerkt werden, dass, wenn ein Kapillarrohr nicht ganz benetzt wird, die Oberfläche des Flüssigkeitsmeniskus einen grössern Winkel als Null mit der Rohrwand bildet, und diesem grössern Winkel auch ein grösserer Krümmungsradius entspricht. Dies ist jedenfalls der Fall bei der Wiederfüllungskurve im Teil 0_1 0_2, da ja die Wiederfüllung der Kapillaren in diesem Gebiet bei höherem Dampfdrucke erfolgt als die Entleerung. Wäre der Randwinkel bei der Wiederfüllung bekannt, so könnte auch diese Kurve zur Berechnung des Radius benutzt werden. Man könnte aber umgekehrt aus dem bekannten Radius auf die Grösse des Randwinkels schliessen. Zur Berechnung der Durchmesser der Hohlräume können daher nur Punkte der Entleerungskurven 0 0_1 benutzt werden, wo man vollständige Benetzung der Kapillarwände annehmen kann. Um vergleichbare Punkte zu erhalten, wurden, wie erwähnt, die Stellen der stärksten Krümmung der Entleerungskurven gewählt.

Im folgenden ist p_0 der gesättigte Dampfdruck der in Betracht kommenden Flüssigkeit, und p_1 der Dampfdruck beim Umschlagspunkt; s_0 und σ sind die Dichten des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit.

Die aus der Formel (3) berechneten Werte von r, entsprechend verschiedenen Dampfdruckerniedrigungen von p_0 bis p_1, sind für Wasser, Alkohol und Benzol bei der Temperatur 15° in der Tabelle 5 gegeben[2]), vgl. S. 217.

Die Dampfdrucke, bei denen die Umschlagspunkte 0 in den Figuren 3, 5 und 7 liegen, und die entsprechenden, aus der Formel (3) berechneten Werte von r sind folgende:

---

[1]) Bei Benzol kommt dieser Einfluss, wegen der grössern Versuchsfehler, nicht deutlich zum Ausdruck.

[2]) Ein Beispiel der Berechnung mag hier gegeben werden:

Für Wasser $T = 73{\cdot}26$ Dynen pro cm,

$s_0 = 1{\cdot}274 \,.\, 10^{-5}$,

$\sigma = 0{\cdot}99913$,

$p_0 = 12{\cdot}70$ mm $Hg = 1{\cdot}27 \,.\, 13{\cdot}596 \,.\, 981{\cdot}4$ Dynen pro qcm.

Also, wenn $p_1 = 0{\cdot}85$ cm Hg ist, wird:

$$r = \frac{2 \,.\, 73{\cdot}26 \,.\, 0{\cdot}4343}{0{\cdot}99913 \,.\, 1{\cdot}27 \,.\, 13{\cdot}596 \,.\, 981{\cdot}4 \,.\, \log_{10} 1{\cdot}27/0{\cdot}85}$$
$$= 2{\cdot}746 \,.\, 10^{-7} \text{ cm}.$$

	p_1 cm *Hg*	r $\mu\mu$
Wasser	0·84	2·746
Alkohol	2·12	2·587
Benzol	2·9	2·990

Tabelle 5.

Wasser		Alkohol		Benzol	
$T = 73{\cdot}26$ Dynen pro cm		$T = 23{\cdot}09$ Dynen pro cm		$T = 29{\cdot}51$ Dynen pro cm	
$s_0 = 1{\cdot}274 \,.\, 10^{-5}$		$s_0 = 8{\cdot}362 \,.\, 10^{-5}$		$s_0 = 2{\cdot}609 \,.\, 10^{-4}$	
$\sigma = 0{\cdot}99913$		$\sigma = 0{\cdot}797$		$\sigma = 0{\cdot}884$	
$p_0 = 1{\cdot}27$ cm *Hg*		$p_0 = 3{\cdot}26$ cm *Hg*		$p_0 = 6{\cdot}0$ cm *Hg*	
p_1 cm *Hg*	r $\mu\mu$	p_1 cm *Hg*	r $\mu\mu$	p_1 cm *Hg*	r $\mu\mu$
1·25	69·39	3·2	59·70	5·6	31·49
1·2	19·46	3·0	13·40	4·8	9·736
1·15	11·11	2·8	7·328	4·0	5·364
1·1	7·672	2·6	4·925	3·6	4·257
1·05	4·795	2·4	3·636	3·2	3·457
1·0	4·613	2·2	2·832	3·0	3·137
0·95	3·796	2·1	2·532	2·8	2·854
0·9	3·200	2·0	2·279	2·6	2·601
0·85	2·746	1·9	2·064	2·4	2·373
0·8	2·385	1·8	1·875	2·2	2·167
0.75	2·093	1·7	1·710	2·0	1·979
0·7	1·850	1·6	1·564	1·8	1·806
0·65	1·646	1·5	1·435	1·6	1·645
0·5	1·470	1·4	1·317	1·4	1·494
0·55	1·317	1·3	1·212	1·2	1·351
0·5	1·182	1·2	1·114	1·0	1·213
0·4	0·954	1·0	0·942	0·6	0·944

Der Mittelwert von r bei den Umschlagspunkten für die drei untersuchten Flüssigkeiten ist also 2·774 $\mu\mu$, der Durchmesser der Poren wäre demnach annähernd 5·55 $\mu\mu$.

Die Übereinstimmung zwischen den oben gegebenen Werten von r spricht für die Anwendbarkeit der Kapillaritätsgesetze auf das Gel der Kieselsäure, wenn auch der ermittelte Kapillarradius natürlich nur einen Anhalt über die durchschnittliche Grösse der grössten im Gel enthaltenen Kapillaren zu geben vermag.

Der allmähliche Abfall des Kurvenstückes $0\,0_1$, wie oben angedeutet, (S. 194) spricht dafür, dass auch feinere Hohlräume vorhanden sind, die im Laufe der Entwässerung entleert werden. Man kann die Formel (3) auch auf diese Hohlräume anwenden, wenn man der Berechnung die Dampfdruckerniedrigungen in den Punkten 0_1 (Fig. 3, 5 und 7) zu-

grunde legt. Als 0_1 werden von mir die Punkte grösster Krümmung im Kurvenstücke $0\,0_0$ angenommen. Bei 0_1 sind die Dampfdrucke (p_1') und die entsprechenden, aus der Formel (3) berechneten Werte des Kapillarradius (r_1) folgende:

	p_1' cm Hg	r_1 $\mu\mu$
Wasser	1·57	1·376
Alkohol	1·3	1·212
Benzol	1·2	1·351

Als Mittelwert ergibt sich 1·313 $\mu\mu$. Für die Kurvenstücke $0\ 0_1$ bekommt man als Durchschnittswert des Kapillarradius den Mittelwert von r und r_1: 2·043 $\mu\mu$.

Natürlich ist es sehr schwer, die Punkte 0 und 0_1 genau festzustellen; also sind die gegebenen Werte nur annäherungsweise richtig. Für gleiche Volumina aufgenommener Flüssigkeiten ist die Übereinstimmung nicht so gut.

Die Dicke der Wände des Gelgerüstes kann unter gewissen Voraussetzungen in der folgenden Weise berechnet werden. Man betrachte einen Würfel des Gels der Kieselsäure, dessen Kantenlänge 1 cm beträgt. Man kann, wie vorher, annehmen, dass die Hohlräume im Gel aus zylindrischen Kapillarrohren von gleichem kreisförmigen Querschnitt bestehen, und ferner, dass diese Kapillarrohre gleichförmig und parallel den drei Hauptachsen des Würfels liegen. Die Figur 10 stellt schematisch das Aussehen dreier Flächen des Würfels dar; die Rohre liegen in parallelen Reihen, und die Abstände zwischen benachbarten Rohren in jeder Reihe und zwischen benachbarten Reihen sind gleich. Die schraffierten Teile des Diagramms repräsentieren die Kieselsäuresubstanz.

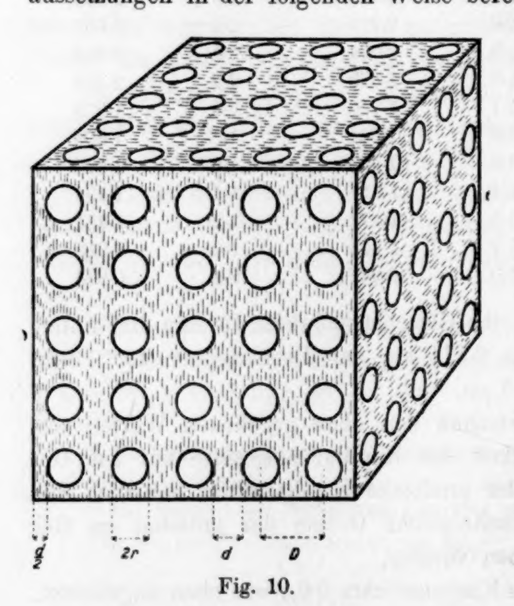


Fig. 10.

Es seien n Kapillarrohre in jeder Reihe. Dann liegen n^2 Rohre parallel jeder der drei Hauptrichtungen des Würfels. Es sind also in

dem ganzen Würfel $3n^2$ Rohre vorhanden. Wenn r der Radius des Querschnittes jedes Rohres ist, beträgt das ganze Volumen der $3n^2$ Rohre $3n^2\pi r^2$, da die Länge jedes Rohres 1 cm ist. Infolge der regelmässigen Anordnung der Rohre gibt es n^3 Stellen im Würfel, an denen drei Rohre sich senkrecht zueinander schneiden. Das gemeinsame Volumen in jedem Falle darf als eine Kugel vom Radius r angenommen werden; diese Annahme gibt nur eine erste Annäherung, sie genügt aber für die jetzige Berechnung. Das ganze Volumen, das den drei senkrecht zueinander liegenden Systemen von Kapillarrohren gemeinsam ist, beträgt $n^3 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3$. Bei der Berechnung des ganzen Volumens der Rohre ist dieses gemeinsame Volumen dreimal statt einmal gezählt worden. Also ist das ganze Volumen der im Würfel vorhandenen Hohlräume:

$$3n^2 . \pi r^2 - 2 . n^3 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi r^3,$$

oder:

$$\frac{1}{3}\pi(9n^2r^2 - 8n^3r^3).$$

Dieser Ausdruck gibt auch das Verhältnis des Volumens der Hohlräume zu dem des Würfels, wenn man r in cm ausdrückt. Für das betreffende Gel der Kieselsäure ist aber dieses Verhältnis als 0·5224 : 1 gefunden worden (d. h. $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$; siehe Anhang I).

Daraus ergibt sich:

$$\frac{1}{3} \cdot \pi(9n^2r^2 - 8n^3r^3) = 0{\cdot}5224$$

oder:

$$8\pi(nr)^3 - 9\pi(nr)^2 + 1{\cdot}5672 = 0. \tag{1}$$

Diese Gleichung in (nr) hat drei reelle Wurzeln:

$$-0{\cdot}2157,\ +0{\cdot}2701 \text{ und } +1{\cdot}0706;$$

die erste Wurzel ist aber für unsere Berechnung nicht gültig, da n und r beide positiv sind.

Es sei zunächst d die Dicke der Wand zwischen benachbarten Kapillarrohren. Dann ist die Länge der Kante des Würfels:

$$n(2r + d) = 1,$$

d. h.

$$nd = 1 - 2nr.$$

Da n und d beide positiv sind, passt die dritte Wurzel der Gleichung (1) nicht.

Also ist:

$$nr = 0{\cdot}2701, \tag{2}$$

und daher

$$nd = 0{\cdot}4598. \tag{3}$$

Der mittlere Wert von r für das betreffende Kieselsäuregel ist zu 2·043 $\mu\mu$ gefunden worden. Bei der Berechnung von r aber wurde die Dicke der Kapillarschicht von Flüssigkeit in den Hohlräumen des Gels nicht in Betracht gezogen. Wenn man diese Kapillarschicht berücksichtigt, ist (2·043 $\mu\mu + \delta$) der richtige Radius der Hohlräume, wo δ die Dicke der Schicht ist. Für Wasser bei Zimmertemperatur ist δ nach van der Waals[1]) von der Grössenordnung von 0·15 $\mu\mu$, dagegen nach Bakker[2]) 1·6 $\mu\mu$. Der richtige Wert von r ist also 2·193 $\mu\mu$, bzw. 3·643 $\mu\mu$. Aus den oben gegebenen Beziehungen (2) und (3) bekommt man die folgenden Resultate:

δ	r	n	d	D
0·15 $\mu\mu$	2·193 $\mu\mu$	$1{\cdot}232 \cdot 10^6$	3·733 $\mu\mu$	8·119 $\mu\mu$
1·6 „	3·643 „	$7{\cdot}415 \cdot 10^5$	6·201 „	13·487 „

D ist der Abstand zwischen den Mittelpunkten zweier benachbarter Kapillarrohre einer Reihe, d. h.

$$D = 2r + d = 1/n.$$

Die bei der Herleitung dieser Resultate gemachten Annahmen, dass die Hohlräume im Gel der Kieselsäure gleichförmig angeordnet und von kreisförmigem Querschnitt sind, sind nicht ganz berechtigt; es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Resultate die richtige Grössenordnung angeben. Wie Herr Prof. Riecke mir angedeutet hat, ist es wohl möglich, dass die innern Flächen des Gels der Kieselsäure aus Minimalflächen bestehen. Es ist zu erwarten, dass diese Annahme zu ähnlichen Resultaten führen würde[3]).

Es mag nochmals erwähnt werden, dass die Berechnung der Hohlräume unter Voraussetzung der Gültigkeit der Kapillaritätsgesetze erfolgt ist, und dass die Molekularanziehungskräfte bei derartig feinen Kapillaren bereits Einfluss auf die erhaltenen Resultate haben können. Wie weit dadurch die Resultate geändert werden, entzieht sich vorläufig unserer Beurteilung; es ist aber anzunehmen, dass die Grössenordnung der Werte richtig ermittelt wurde.

Die grosse Feinheit der Poren im Gel der Kieselsäure steht in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen, die schon früher gemacht worden sind, vor allem mit der vollkommenen Klarheit und Durch-

---

[1]) „Die Kontinuität" zweite verbesserte Auflage I **114** (1899); Ann. d. Phys. [4] **17**, 478 (1905).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 129 (1914).

[3]) Vgl. E. R. Neovius, „Minimalflächen" Helsingfors (1883). Man kann dem Gelgerüst eine ähnliche Gestalt wie die des in Taf. IV gegebenen Modells zuschreiben.

sichtigkeit des lufttrockenen Gels. Bei dem grossen Brechungsunterschied zwischen Luft und Kieselsäure müsste man erwarten, dass das Gel trüb erscheinen würde, wenn die räumlichen Diskontinuitäten in demselben nicht ausserordentlich fein wären. Selbst im Ultramikroskop zeigen sich nur unbedeutende Andeutungen von Heterogenität, die auf zufällige Verunreinigungen (Staubkörnchen usw.) zurückzuführen sind. Ein weiterer Beweis für die sehr feine Struktur ist von Zsigmondy[1]) gegeben worden durch Einwerfen des Gels der Kieselsäure in verschiedene kolloide und kristalloide Lösungen; während die Moleküle der Lösungsmittel und der kristalloiden Substanzen, z. B. Fuchsin und dergleichen, ganz leicht in das Gel eindringen, werden die Ultramikronen kolloider Lösungen an der Oberfläche zurückgehalten. Der Verfasser hat dieselben Phänomene bei dem untersuchten Kieselsäuregel beobachtet.

Anhang I.

Spezifisches Gewicht des Gels der Kieselsäure.

Das spezifsche Gewicht des untersuchten Gels der Kieselsäure wurde in der folgenden Weise bestimmt: Das Wägegefäss *D* (Fig. 2, S. 197) wurde zuerst gründlich gereinigt und gewogen (1), nachdem der Hahn mit Ramsayfett geschmiert worden war. Dann wurde es in Verbindung mit einem Vakuumapparat gebracht und evakuiert, hierauf weggenommen und wieder gewogen (2). Nachdem Luft eingelassen war, wurde eine gewisse Menge des Kieselsäuregels hineingebracht, das Gefäss mit einem konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Vakuumapparat verbunden, evakuiert und abgewartet, bis das Gewicht (3) konstant blieb. Dann wurde Luft eingelassen und das Gefäss abermals gewogen (4). Hierauf wurde Wasserdampf in das Kölbchen eingelassen, und nach erfolgter Sättigung des Gels mit Wasser wurde das Gefäss mit Wasser gefüllt und gewogen (5). Endlich wurde es nach Entfernung des Gels wieder mit Wasser gefüllt und gewogen (6).

Es sei:

G = Gewicht des Wägegefässes,
v_1 = Volumen der Kieselsäuresubstanz im Gel,
v_2 = Volumen der Poren im Gel,
V_1 = inneres Volumen des Wägegefässes,
V_2 = inneres Volumen des Wägegefässes ausser dem Volumen, welches das Gel besass,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **71, 373 (1911)**.

σ_1 = spezifisches Gewicht der Kieselsäuresubstanz,
σ_2 = „ „ des Wassers,
σ_3 = Dichte der Luft im Wägegefäss,
σ_4 = mittlere Dichte der Luft in den Poren des Gels.

Es darf angenommen werden, dass das Wasser keine merkliche Veränderung seines spezifischen Gewichts erfährt, wenn es vom Gel absorbiert ist, und ferner, dass die in den Poren des Gels vorhandene Luft teilweise verdichtet ist, wie van Bemmelen und andere Forscher gezeigt haben; also hat die Luft in den Poren eine mittlere Dichte[1] σ_4, die grösser ist als σ_3, die Dichte der im Wägefäss vorhandenen Luft.

Die sechs oben erwähnten Wägungen können wie folgt ausgedrückt werden:

(1) Gefäss + Luft im Gefäss $= G + V_1\sigma_3$,
(2) Gefäss $= G$,
(3) Gefäss + SiO_2-Substanz $= G + v_1\sigma_1$,
(4) Gefäss + SiO_2-Substanz + Luft im Gel + Luft im andern Teil des Gefässes $= G + v_1\sigma_1 + v_2\sigma_4 + V_2\sigma_3$,
(5) Gefäss + SiO_2-Substanz + H_2O im Gel + H_2O im andern Teil des Gefässes $= G + v_1\sigma_1 + v_2\sigma_2 + V_2\sigma_2$,
(6) Gefäss + H_2O im Gefäss $= G + V_1\sigma_2$.

Daraus ergibt sich:

$$(3) - (2) = v_1\sigma_1, \tag{a}$$
$$(5) - (3) = v_2\sigma_2 + V_2\sigma_2, \tag{b}$$
$$(6) - (2) = V_1\sigma_2, \tag{c}$$
$$(4) - (1) = v_1\sigma_1 + v_2\sigma_4 - (V_1 - V_2)\sigma_3. \tag{d}$$

Auch ist:

$$V_1 = v_1 + v_2 + V_2 \quad \text{oder} \quad V_1 - V_2 = v_1 + v_2 \tag{e}$$

und:

$$v_2\sigma_2 = \frac{53{\cdot}34}{100} \cdot v_1\sigma_1, \tag{f}$$

weil 100 g des trockenen Gels 53·34 g Wasser absorbieren.

In diesen sechs unabhängig voneinander stehenden Gleichungen sind sechs unbekannte Grössen, nämlich v_1, v_2, V_1, V_2, σ_1 und σ_4 enthalten; also können sie bestimmt werden, wenn man die Gleichungen

[1]) An den Wänden des Gelgerüstes ist eine stärkere Verdichtung der Luft vorhanden, als im Innern der Poren. Man kann aber eine mittlere Dichte der Luft zur Berechnung des spezifischen Gewichts des Gels benutzen.

auflöst. Die andern zwei Grössen σ_2 und σ_3 sind schon bekannt; diese sind die Dichten des Wassers und der Luft bei 15° und 760 mm Druck:

$$\sigma_2 = 0{\cdot}99913 \qquad \sigma_3 = 1{\cdot}2253 \,.\, 10^{-3},$$

sind die in den Tabellen von Landolt, Börnstein und Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 37 u. 14 gegebenen Werte.

Zwei verschiedene Mengen des Kieselsäuregels wurden untersucht. Die Resultate sind folgende:

	I	II	
$v_1\sigma_1$	2·5846 g	0·7558 g	(a)
$v_2\sigma_2 + V_2\sigma_2$	13·9534 g	14·9340 g	(b)
$V_1\sigma_2$	15·2160 g	15·3027 g	(c)
$v_1\sigma_1 + v_2\sigma_4 - (V_1 - V_2)\sigma_3$	2·5853 g	0·7560 g	(d)

Mit Hilfe dieser Werte und der Gleichungen (e) und (f) bekommt man die folgenden Resultate:

	I	II	Mittelwerte
σ_1	2·046	2·051	2·048
$\frac{v_1\sigma_1 + v_2\sigma_4}{v_1 + v_2}$	0·979	0·981	0·980
$\frac{v_1\sigma_2 + v_2\sigma_2}{v_1 + v_2}$	1·499	1·501	1·500
$\frac{\sigma_4}{\sigma_3}$	2·329	2·318	2·323
$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	0·5221	0·5227	0·5224

Hierin bedeutet σ_1 das spezifische Gewicht der Substanz des über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Gels, $\frac{v_1\sigma_1 + v_2\sigma_4}{v_1 + v_2}$ das des trockenen Gels und $\frac{v_1\sigma_1 + v_2\sigma_2}{v_1 + v_2}$ das des mit Wasser gesättigten Gels. $\frac{\sigma_4}{\sigma_3}$ ist das Verhältnis der mittleren Dichte der Luft in den Poren zur mittlern Dichte der umgebenden Luft, und $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ gibt das Verhältnis des Volumens der Hohlräume zu dem des ganzen Gels.

Anhang II.

Geschwindigkeiten der Aufnahme und Abgabe von Dämpfen.

Wasserdampf. Es wurden noch einige Versuche über die Geschwindigkeiten der Absorption von Wasser-, Alkohol- und Benzoldämpfen durchgeführt und im Falle des Wasserdampfes folgenderweise

verfahren: Eine kleine Menge Kieselsäuregel wurde in einem evakuierten, konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Vakuumapparat getrocknet, und das Gewicht des Gels bestimmt. Das Wägegefäss, in dem das Gel war, wurde dann in Verbindung mit einem Wasser enthaltenden Vakuumapparat gebracht. Es wurde nach gewissen Zeiten weggenommen, gewogen und zurückgebracht, bis das Gel mit Wasser gesättigt war. Aus den so gemachten Wägungen kann die Wassermenge im Gel zu jeder Zeit festgestellt werden. Der Vorgang wurde dann umgekehrt; das mit Wasser gesättigte Gel wurde über konzentrierte Schwefelsäure in einen Vakuumapparat gebracht und sein Gewicht nach gewissen Zeiten bestimmt.

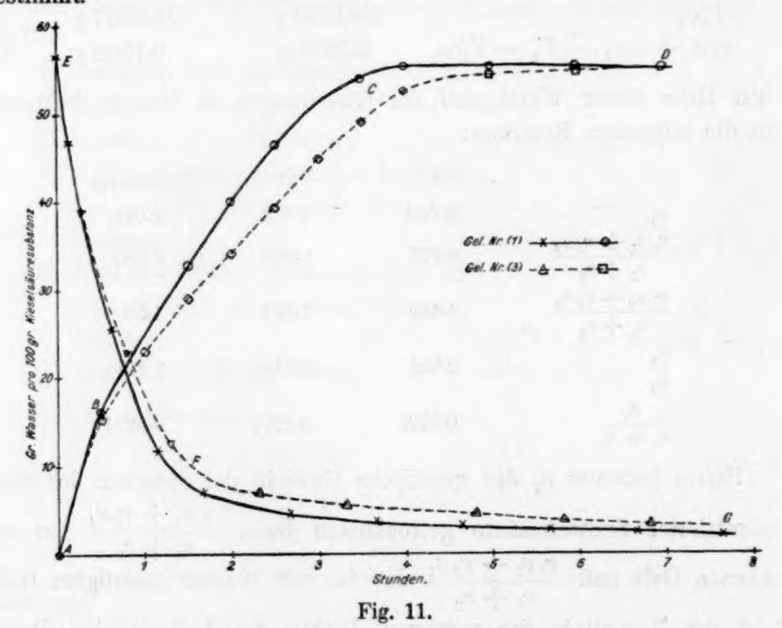


Fig. 11.

Mit zwei Mengen des Gels, Nr. (1) und (3), wurde der erwähnte Versuch durchgeführt. Die Resultate sind in Fig. 11 graphisch dargestellt. Auf der horizontalen Achse sind die Zeiten, senkrecht dazu die entsprechenden Gewichte der Wassermengen im Gel pro 100 g Kieselsäuresubstanz aufgetragen.

Es ist nicht zu erwarten, dass die Kurven in den beiden Fällen ganz übereinstimmen, weil die Geschwindigkeiten, mit denen das Gel Wasserdampf absorbiert und verliert, u. a. von der freien Oberfläche des Gels abhängen, und es höchst wahrscheinlich ist, dass die freien Oberflächen der zwei untersuchten Proben nicht dieselben waren.

Die Absorptionskurven sind aus drei deutlichen Teilen *AB*, *BC* und *CD* gebildet. Zuerst absorbiert das Gel Wasserdampf ziemlich schnell, wie der Teil *AB* zeigt, dann nur mehr langsam, aber sehr regelmässig, wie der gerade Teil *BC* zeigt; schliesslich geht die Absorption sehr langsam vorwärts, wie man aus dem asymptotischen Teil *CD* sehen kann. Es ist bemerkenswert, dass die drei Teile der Absorptionskurven den Teilen $0_0 0_1$, $0_1 0_2$ und $0_2 0_3$ der Wiederwässerungskurve (Fig. 3, S. 201) ziemlich gut entsprechen, d. h. dass die Wassermengen im Gel bei den Punkten *B* und *C* in Fig. 11 annähernd dieselben wie bei den Punkten 0_1 und 0_2 in Fig. 3 sind.

Die Kurven *EFG* (Fig. 11), die die Verlustsgeschwindigkeiten des Wasserdampfes vom Gel darstellen, haben eine logarithmische Gestalt; sie haben zwei Teile *EF* und *FG*. Das Gel verliert Wasserdampf zuerst sehr rasch, wie der Kurventeil *EF* zeigt, und dann sehr langsam, wie der Teil *FG* zeigt. Die Wassermenge im Gel auf dem Kurventeile *FG* entspricht dem Wassergehalt im unteren Teile der Kurve $0_1 0_0$ (Fig. 3).

Es ist wahrscheinlich, dass die erste Menge des Wasserdampfes von der Kieselsäuresubstanz adsorbiert wird; dies entspricht dem Teil *AB* in Fig. 11. Dann würde der gerade Kurventeil *BC* die Füllung der Poren des Gels mit dem kondensierten Wasserdampf andeuten. Schliesslich entspricht der Teil *CD* der Absorption der letzten kleinen Menge des Wasserdampfes, die der Entspannung des Gelgerüstes entspricht (vgl. S. 212). In der andern Kurve entspricht dem Kurvenstück *EF* die Leerung der Poren und dem Teil *FG* der Verlust eines Teils des adsorbierten Wassers.

Einige Messungen der Geschwindigkeiten der Absorption und des Verlusts von Wasserdampf wurden auch in Exsikkatoren durchgeführt. Die erhaltenen Kurven waren ähnlich wie die in Fig. 11; es dauerte aber viel länger, bis die Endzustände erreicht wurden, als im Falle der Versuche mit dem Vakuumapparat.

Alkoholdampf. Versuche über die Absorptions- und Verlustsgeschwindigkeiten des Alkoholdampfes wurden in Exsikkatoren durchgeführt. Eine gewisse Menge des Kieselsäuregels wurde in einem Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und dann über reines Glycerin gebracht und da so lange belassen, bis das Gewicht des Gels konstant blieb. Dann wurde das Gel in einen Alkohol enthaltenden Exsikkator gebracht und nach gewissen Zeiten gewogen, bis es mit Alkohol gesättigt war. Es wurde dann in einem Exsikkator über Glycerin getrocknet und von Zeit zu Zeit gewogen. Aus den so gemachten Wägungen kann die Alkoholmenge im Gel zu jeder Zeit berechnet werden.

Die aus den Messungen erhaltenen Resultate sind in Fig. 12 graphisch dargestellt. Die Abszissen geben die Zeiten und die Ordinaten die entsprechenden Gewichte des Alkohols pro 100 g Kieselsäuresubstanz.

Der Punkt A entspricht der Aufnahme einer kleinen Menge Glycerin. Die Abnahme des Gelgewichts führt in der gegebenen Zeit nicht bis zum Alkoholgehalt, welcher dem Punkt A entspricht, zurück. Es ist dies auf den Alkoholgehalt der im Exsikkator befindlichen Luft zurückzuführen. Ähnliches wurde auch bei Benzol gefunden.

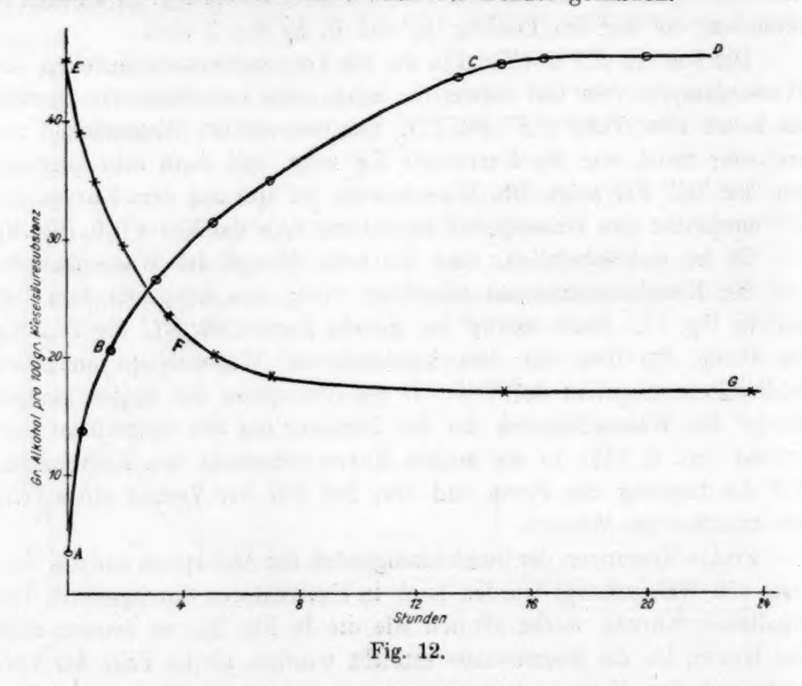


Fig. 12.

Die Fig. 12 zeigt eine ähnliche Beziehung zu der Fig. 5, wie die Fig. 11 zu der Fig. 3.

Benzoldampf. Ähnliche Messungen in Exsikkatoren wurden mit Benzoldampf durchgeführt; Paraffinöl wurde statt Glycerin benutzt und Benzol statt Alkohol. Die Resultate sind in Fig. 13 dargestellt. Die Abszissen geben die Zeiten, wie oben, und die Ordinaten die entsprechenden Gewichte des Benzols pro 100 g Kieselsäuresubstanz.

Der Knick bei B ist hier weniger ausgesprochen als bei Wasser und Alkohol. Auch hier stimmen die Punkte B und C annähernd mit den Punkten 0_1 und 0_2 der Fig. 7 (S, 211) überein.

Diese Untersuchungen haben insofern Interesse, als Tschermak[1]) aus dem Vorhandensein von Unstetigkeiten in den Geschwindigkeiten der Entwässerungskurven von Hydrogelen auf das Vorhandensein von Hydraten geschlossen hat. Aus der vorliegenden Untersuchung ergibt sich aber, dass Unstetigkeiten der Entwässerungsgeschwindigkeit eintreten können, auch wenn keine chemische Verbindung zwischen Wasser und Kieselsäure vorliegt.

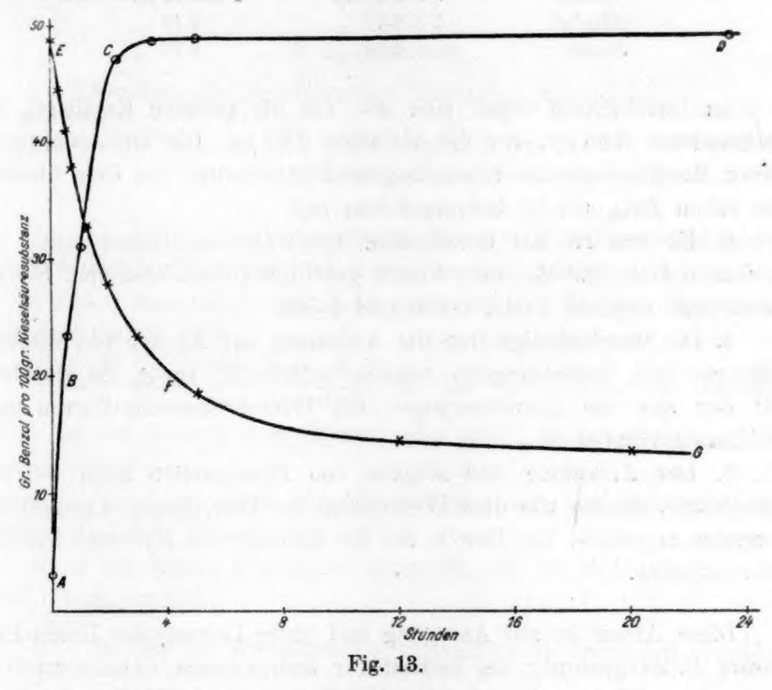


Fig. 13.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Entwässerungs- und Wiederwässerungszyklen des Gels der Kieselsäure und die entsprechenden Zyklen, welche sich bei Füllung und Entleerung seiner Hohlräume mit Alkohol und Benzol ergeben, aufgenommen.

2. Im Gegensatz zu den von van Bemmelen untersuchten Gelen der Kieselsäure verliefen die Isothermen im Umschlagsgebiet bei meinem Gel nicht horizontal. Dies ist bei Anwendung der Kapillaritätsgesetze so zu deuten, dass Hohlräume verschiedener Grösse vorhanden sind,

[1]) Sitzungsberichte der K. K. Akad. der Wissenschaften in Wien, Math.-naturw. Klasse, **121**, Abt. IIb, 743 (1912); Monatshefte für Chemie **33**, 1087 (1912)

und zwar werden bei 0 (Fig. 3, 5 und 7) die grössten, bei 0_1 die kleinsten Kapillaren entleert. Aus den Dampfdruckerniedrigungen, welche Wasser, Alkohol und Benzol im Gel erleiden, sind die Durchmesser $2r$ und $2r_1$ der grössten und der kleinsten Kapillaren berechnet worden zu:

	$2r$	$2r_1$
Wasser	5·49 $\mu\mu$	2·75 $\mu\mu$
Alkohol	5·17 „	2·42 „
Benzol	5·98 „	2·70 „

Im Durchschnitt ergab sich also für die grössten Kapillaren der Durchmesser 5·55 $\mu\mu$, für die kleinsten 2·63 $\mu\mu$. Die Grössenordnung dieser Resultate stimmt mit sonstigen Eigenschaften des Gels überein, wie schon Zsigmondy hervorgehoben hat.

3. Es wurden die spezifischen Gewichte der Gelsubstanz, des trockenen Gels und des mit Wasser gesättigten Gels bestimmt. Sie ergaben sich resp. zu 2·048, 0·980 und 1·500.

4. Die Geschwindigkeiten der Aufnahme und Abgabe von Wasser-, Alkohol- und Benzoldämpfen wurden untersucht, sowie die Resultate mit den aus den Entwässerungs- und Wiederwässerungskurven usw. erhaltenen verglichen.

5. Der Aufnahme und Abgabe von Flüssigkeiten beim Gel der Kieselsäure, ebenso wie dem Trübwerden des Gels, liegen Kapillaritätsvorgänge zugrunde. Ein Beweis für die Bildung von Hydraten hat sich nicht ergeben.

Diese Arbeit ist auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professors R. Zsigmondy im Institut für anorganische Chemie zu Göttingen ausgeführt worden. An dieser Stelle möchte der Verfasser seinem Lehrer für die unschätzbare Hilfe und das lebhafte Interesse, das er der Arbeit geschenkt hat, seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Über die theoretische Lösungswärme des Hydrats $CdSO_4$, $^8|_3 H_2O$ und die E.K. des Westonschen Normalelements.

Von

H. v. Steinwehr.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 9. 4. 14.)

An die Spitze der Untersuchung sei eine Zusammenstellung der in der Abhandlung gebrauchten Bezeichnungen gesetzt:

a und b sind die Anzahl Mole Anhydrid und Wasser, die in einer Lösung enthalten sind;

$m = \frac{b}{a} = \frac{\text{Anzahl Mole } H_2O}{\text{1 Mol Anhydrid}}$ ist die Verdünnung der Lösung;

h ist die Anzahl Mole Hydrat, das auf 1 Mol Anhydrid c Mole Wasser enthält;

μ_A, μ_S und μ_W sind die Molekulargewichte des Anhydrids, des Hydrats und des Wassers;

M ist die Menge Lösung in Grammen, die ein Mol Anhydrid und Mole Wasser enthält;

$\frac{\Delta W}{\Delta m}$ ist die in Wattsekunden experimentell bestimmte Verdünnungswärme bei Zusatz von 1 Mol H_2O zu einer grossen Menge Lösung;

$\frac{\partial Q_i}{\partial m}$ ist die differentielle Verdünnungswärme in g Kalorien, d. h. die mit dem Zusatz von 1 Mol H_2O zu einer unendlichen Menge Lösung verbundene Wärmetönung;

Q_i ist die integrale Lösungswärme, d. h. die Lösungswärme von 1 Mol Hydrat in $m - c$ Molen H_2O;

$\frac{\partial q}{\partial h} = q'$ ist die differentielle Lösungswärme, d. h. die Lösungswärme beim Auflösen von 1 Mol Hydrat in einer unbegrenzten Menge Lösung. Ist diese Lösung gesättigt, so wird q' die theoretische Lösungswärme genannt;

$\frac{dq'}{dt}$ und $\frac{d\frac{\partial Q_i}{\partial m}}{dt}$ sind die Temperaturkoeffizienten der erwähnten Wärmetönungen;

H ist die Hydratationswärme von 1 Mol Anhydrid zum Hydrat mit c Molen Wasser;

s_S, s_L und s_W sind die spezifischen Wärmen von Hydrat, Lösung und Wasser, $\frac{\partial s_L}{\partial m}$ die Änderung von s_L mit der Verdünnung;

U und $\frac{dU}{dT}$ sind die chemische Gesamtenergie des Elements pro Mol und ihr Temperaturkoeffizient.

Die Kenntnis der theoretischen Lösungswärme eines Salzes ist nicht nur von allgemeinem, physikalisch-chemischem Interesse, sondern es ist auch für die Theorie der Normalelemente von Wichtigkeit, die theoretische Lösungswärme der Salze zu kennen, deren gesättigte Lösungen zum Aufbau dieser Elemente dienen.

Die experimentelle Bestimmung dieser Grösse beim Kadmiumsulfat mit $^8/_3$ Molen Wasser ist der Hauptzweck der vorliegenden Untersuchung.

Es liegen hierüber zwar bereits Messungen von Holsboer[1]) vor, die jedoch nicht erlauben, diese Wärmetönung mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen, und die ausserdem in nicht einwandfreier Weise von ihm gedeutet worden sind.

Im folgenden wird zunächst gezeigt werden, dass aus einem Zeichenwechsel der theoretischen Lösungswärme bei einer bestimmten Temperatur nicht auf einen Umwandlungspunkt des Hydrats geschlossen werden kann, wie dies Holsboer getan hat. Sodann wird sich ergeben, dass die theoretische Lösungswärme, welche man aus den Versuchen von Holsboer ermitteln kann, im Gegensatz zu seinen Berechnungen, nicht in der Nähe von 15° ihr Zeichen wechselt, sondern erst bei einer erheblich tiefern Temperatur, wenn man seine Messungen vollkommen objektiv verwertet.

Hierbei zeigt sich, dass seine Beobachtungen sich nicht, wie es für solche Rechnungen erwünscht ist, durch eine Interpolationsformel darstellen lassen. Um daher eine sicherere Basis für die Berechnung der genannten Wärmetönung zu gewinnen, sind die in dieser Untersuchung beschriebenen Versuche über die differentielle Verdünnungswärme von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 691 (1902).

Kadmiumsulfatlösungen angestellt worden. Ausserdem ist der Temperaturkoeffizient dieser letztern Wärmetönung berechnet worden.

Aus den gewonnenen Daten wurde dann in Verbindung mit ältern Daten die theoretische Lösungswärme, sowie ihr Temperaturkoeffizient berechnet. Diese beiden Grössen ergeben die Temperatur des Zeichenwechsels der theoretischen Lösungswärme und des dadurch bedingten Minimums der Löslichkeit in Übereinstimmung mit den Versuchen von Mylius und Funk zu $+3^{0}$.

Zum Schluss wird eine Neuberechnung der chemischen Energie des Westonelements mit festem Hydrat als Bodenkörper vorgenommen.

Für die Berechnung mittels kalorimetrischer Daten werden ausser den schon früher benutzten Zahlen, die in dieser Untersuchung gefundenen Werte benutzt. Der Berechnung auf elektrischem Wege werden geänderte Werte für die E. K. des Elements, die Valenzladung, sowie das elektrische Äquivalent der Wärme zugrunde gelegt. Die auf beiden Wegen gefundenen Resultate stimmen besser überein als die früher ermittelten Werte.

An diese Berechnung schliesst sich noch eine Berechnung des Temperaturkoeffizienten der chemischen Energie des Elements, wozu ebenfalls die in dieser Arbeit gefundenen Werte benutzt wurden. Die Übereinstimmung zwischen den auf kalorischem und elektrischem Wege gefunden Temperaturkoeffizienten ist, besonders wenn man die Temperaturformel für das Westonelement von Jaeger und Wachsmuth zugrunde legt, eine über Erwarten gute.

Die Übereinstimmung der auf kalorischem und elektrischem Wege ermittelten chemischen Energie des Westonelements und ihres Temperaturkoeffizienten beweisen, dass die von Cohen aufgestellte Behauptung von der Ungültigkeit der Jaegerschen Temperaturformel nicht aufrecht erhalten werden kann.

1. Kritik der Arbeit von Holsboer.

Die Existenz des von Kohnstamm und Cohen[1]) angeblich gefundenen, tatsächlich aber nicht existierenden Umwandlungspunkts des Kadmiumsulfats mit $^8/_3\ H_2O$ bei 15^{0} suchte Holsboer[2]) auf thermochemischem Wege nachzuweisen. Nach dem Prinzip von Le Chatelier[3]) besteht zwischen der Abhängigkeit der Löslichkeit einer Substanz von der Temperatur und der theoretischen Lösungswärme, d. h. der Lösungs-

[1]) Wied. Ann. **65**, 344 (1899).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 691 (1902).

[3]) Compt. rend. **100**, 50 (1885) und **104**, 682 (1887).

wärme von 1 Mol in einer unbegrenzten Menge des Lösungsmittels die Beziehung, dass einer negativen Lösungswärme eine Zunahme, einer positiven dagegen eine Abnahme der Löslichkeit mit der Temperatur entspricht, während beim Verschwinden dieser Wärmetönung ein Maximum oder Minimum der Löslichkeit auftritt.

Durch die Versuche von Kohnstamm und Cohen wurde Holsboer veranlasst, anzunehmen, dass dem angeblich von jenen gefundenen Umwandlungspunkt des Kadmiumsulfats ein Minimum der Löslichkeit entspräche. Wenn ein solches Zusammentreffen tatsächlich stattfinden sollte, so könnte es jedenfalls nur zufällig sein und würde nur für die aus den beiden metastabilen Teilen der sich schneidenden Löslichkeitskurven sich zusammensetzende geknickte Kurve zutreffen. In diesem Falle wäre es aber nicht möglich, dies nur scheinbare Minimum auf thermochemischem Wege zu finden, da die dem einen Ast der Löslichkeitskurve entsprechende Bestimmung der Lösungswärme nur für diesen selben Ast gilt, während der andere Ast seine eigene Lösungswärme besitzt.

Seine Versuche über die theoretische Lösungswärme führten Holsboer zu dem Schlusse, dass in der Nähe von 15° diese Wärmetönung gleich Null wird, woraus ein Minimum der Löslichkeit bei dieser Temperatur folgen würde. Wäre die Deutung, die er seinen Resultaten gegeben hat, richtig gewesen, so hätte man diesen Schluss, der durch die vorliegenden Löslichkeitsbestimmungen[1]) in keiner Weise bestätigt wird, allerdings ziehen müssen. Nicht berechtigt war er jedoch, wie soeben gezeigt wurde, aus diesem Minimum der Löslichkeit auf einen Umwandlungspunkt des Salzes zu schliessen.

Eine nähere Betrachtung des Versuchsmaterials zeigt aber weiter, dass auch der Schluss, dass bei 15° die theoretische Lösungswärme gleich Null ist, durchaus nicht haltbar ist.

Wie Roozeboom[2]) gezeigt hat, setzt sich die theoretische Lösungswärme zusammen aus der Differenz der integralen Lösungswärme des Hydrats bis zur Sättigung und der differentiellen Verdünnungswärme am gleichen Punkte multipliziert mit dem Unterschiede des Wassergehalts der Lösung und des Hydrats. Um diese Grösse graphisch zu ermitteln, gibt er folgendes Verfahren an: An die Kurve der integralen Lösungswärmen bis zu verschiedenen Verdünnungen legt man die Tangente, in dem Punkte, welcher der Sättigung des Hydrats entspricht. Diese Tangente schneidet auf der Ordinate, welche auf der Achse der

[1]) Siehe besonders v. Steinwehr, Ann. d. Phys. [4] 9, 1046 (1902).

[2]) Rec. des Trav. Chim. Pays-Bas 8, 122 (1889).

Verdünnungen errichtet ist, ein Stück ab, das dem Massstabe der Zeichnung entsprechend dem Werte der theoretischen Lösungswärme proportional ist.

Die für die Kurve der integralen Lösungswärmen erforderlichen Bestimmungen dieser Wärmetönungen hat Holsboer auf einem Umwege für das Intervall von 400 Molen Wasser bis über den Punkt der Sättigung hinaus bei 15° ausgeführt. Um die Kurve auch für andere Temperaturen zu erhalten, hat er die spezifischen Wärmen des Salzhydrats und von Lösungen verschiedener Konzentration ermittelt und mit Hilfe des Kirchhoffschen Kreisprozesses die integralen Lösungswärmen für 5 und 25° aus der Differenz der Wärmekapazitäten vor und nach der Auflösung berechnet. An die drei so erhaltenen Kurven legte er die Tangenten und bestimmte nach dem Vorgange von Roozeboom die theoretische Lösungswärme bei 5, 15 und 25°.

Wir werden später sehen, dass man den Temperaturkoeffizienten dieser Wärmetönung auf einfachere Weise erhalten kann.

Er fand die folgenden Werte bei den drei genannten Temperaturen:

$m =$	15·03	15·17	15·03	$\frac{\text{Mole } H_2O}{\text{Mol Anhydrid}}$
$t =$	5°	15°	25°	
$\frac{\partial q}{\partial h}$	+ 165	+ 3	− 1221	$\frac{\text{kal.}}{\text{Mol Hydrat}}$

Hiernach müsste in der Tat bei 15° die theoretische Lösungswärme nahe gleich Null werden.

Da dieses Resultat sowohl mit den Löslichkeitsbestimmungen von Mylius und Funk[1]), sowie mit des Verfassers[2]) eigenen sehr genauen Bestimmungen in Widerspruch steht, so habe ich die Berechnung von Holsboer einer Nachprüfung unterzogen, die dann auch ein ganz anderes Resultat gezeitigt hat.

Um vollkommen objektiv vorgehen zu können, habe ich zunächst versucht, die acht Messungen der integralen Lösungswärmen von Holsboer bei 15° nach der Methode der kleinsten Quadrate auszugleichen, um eine Formel für die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Verdünnung zu gewinnen. Es war jedoch nicht möglich, eine Kurve zu finden, die den Beobachtungen auch nur entfernt entsprochen hätte. Auch bei der Benutzung von nur fünf oder gar vier Beobachtungen liess sich keine Parabel durch die beobachteten Punkte legen, die den zu stellenden Anforderungen einigermassen genügt hätte.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 824 (1897).

[2]) Loc. cit.

Man muss hieraus schliessen, dass entweder die Kurvenform sehr stark von der einen Parabel abweicht, was wenigstens für die vier in der Nähe des Sättigungspunkts liegenden Beobachtungen sehr unwahrscheinlich ist, oder dass die Beobachtungen mit unzulässig grossen Fehlern behaftet sind.

Es blieb daher nichts anderes übrig, als eine Parabel durch die drei dem Sättigungspunkte am nächsten gelegenen Beobachtungen zu legen und aus der ermittelten Kurve die integrale Lösungswärme Q_s bis zur Sättigung, sowie die Tangente an die Kurve im Punkte der Sättigung zu bestimmen. Dies Verfahren führte zu folgenden Werten:

$m =$	15·03	15·17	15·03	$\frac{\text{Mole } H_2O}{\text{Mol Anhydrid}}$
$t =$	5°	15°	25°	
$\frac{\partial q}{\partial h}$	-620	-995	-1615	$\frac{\text{kal.}}{\text{Mol Hydrat}}$

Diese Werte sind alle negativ und geben somit keinen Anhalt dafür, dass in der Nähe von 15° ein Minimum der Löslichkeit vorkommt. Bei dieser Berechnung ist mit Holsboer angenommen, dass die Sättigung bei 5° gleich der bei 25° ist, was den Tatsachen nicht entspricht. Nimmt man den richtigen Wert der Löslichkeit für 5°, so erhält man -502 kal./Mol anstatt -620 kal./Mol. Aus dieser Zahl, sowie den Zahlen für 15 und 25° ergibt sich der Temperaturkoeffizient der theoretischen Lösungswärme bei 15° zu etwa -56 kal./Grad. Wir werden später sehen, dass dieser Wert nahe mit dem auf einem andern Wege gefundenen übereinstimmt.

2. Neue Versuche.

Die Verschiedenheit der von Holsboer und von mir aus Holsboers Beobachtungen berechneten theoretischen Lösungswärmen zeigt, dass die genaue Bestimmung der Kurve der integralen Lösungswärmen in der Nähe der Sättigung das Haupterfordernis für eine zweifelsfreie Berechnung dieser Wärmetönung bildet. Da die Beobachtungen von Holsboer meiner Ansicht nach eine solche nicht zu geben vermögen, so habe ich eine neue Untersuchung der Abhängigkeit der Verdünnungswärme von der Verdünnung unternommen. Über die zu diesem Zwecke angestellten Messungen soll im folgenden berichtet werden.

Das Prinzip der Messungen bestand darin, dass, ausgehend von einer gesättigten Lösung des Hydrats, gemessene kleine Mengen Wasser zu einer bestimmten Menge dieser Lösung sukzessive hinzugesetzt und die dabei auftretenden Wärmeeffekte gemessen wurden. Wird dabei das

Verhältnis der Lösungsmenge zu der Menge des jedesmal hinzugesetzten Wassers gross genommen, so liefert jede Messung schon mit grosser Annäherung direkt den Wert der Tangente an die Kurve der Lösungswärmen in dem Punkte, der der mittlern Konzentration des Versuchs entspricht. Es scheint mir hierin ein grosser Vorzug vor dem Verfahren von Holsboer zu liegen, der mit erheblich grössern Konzentrationsänderungen bei jedem Versuch arbeitete.

Diesem Vorteile steht der Nachteil bedeutend kleinerer Wärmeeffekte gegenüber, der sich jedoch durch die Wahl einer empfindlichen Versuchsanordnung ausgleichen lässt. Eine solche von grosser Empfindlichkeit bietet sich in dem von dem Verfasser[1]) zur Messung von elektrolytischen Dissociationswärmen benutzten Differentialkalorimeter. Die Hauptvorteile dieser Anordnung bestehen darin, dass 1. die zu messende Wärmetönung durch eine gemessene Menge elektrischer Energie kompensiert wird, so dass die leicht zu Fehlern Anlass gebende Temperaturmessung ganz herausfällt, und dass man 2. die Empfindlichkeit des in Verbindung mit Thermoelementen als Nullinstrument dienenden Galvanometers durch Wahl dieses Instruments und die Anzahl der Thermoelemente weit über die Empfindlichkeit der feinsten Quecksilberthermometer steigern kann.

In Betreff der Beschreibung dieses Kalorimeters K (siehe Figur) kann auf die zitierte Arbeit[2]) verwiesen werden. Es waren daran nur zwei kleine Modifikationen angebracht, die von R. Feustel[3]) herrühren. Die eine bestand darin, dass statt der dort benutzten beiden Kalorimetergefässe von rechteckigem Querschnitt zwei Halbzylinder von etwa je 1 Liter Inhalt gewählt wurden, die andere darin, dass als Mantel an Stelle des Wasserbads ein grosses Vakuumgefäss diente.

Als Beobachtungstemperatur musste auch unter diesen Umständen die jeweilige Zimmertemperatur dienen. Ein Konstanthalten der Aussentemperatur, sowie eine Messung bei Temperaturen, die erheblich von der Zimmertemperatur abwichen, war unter diesen Umständen ausgeschlossen. Die hierdurch verursachte Grösse der möglichen Fehler sowie die des Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme, dessen Kenntnis hierzu erforderlich ist, sind in einem besondern Abschnitte berechnet worden.

Ein Satz von 20 Paaren Lötstellen Eisenkonstantan (Th) diente in

---

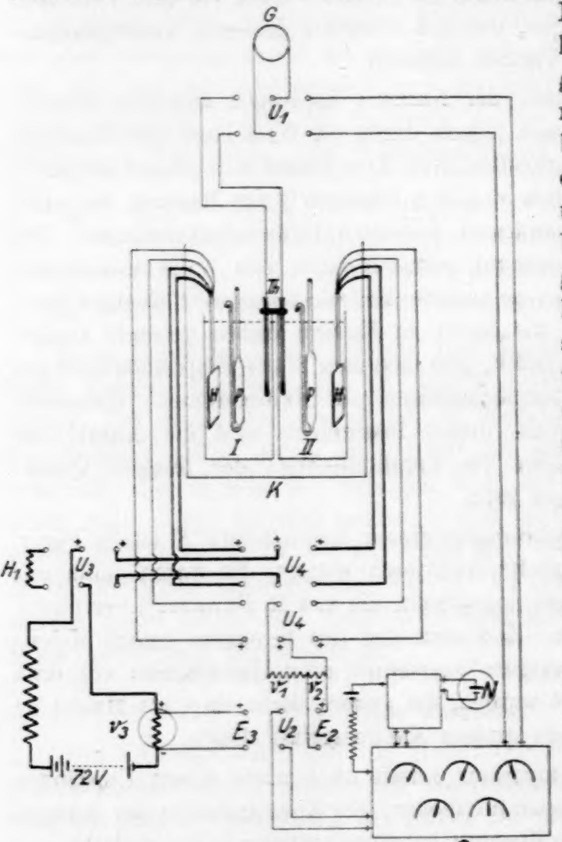
[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 185 (1901).

[2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. Instrumentenk. 22, 127 (1912).

Verbindung mit einem Drehspulengalvanometer G nach W. Jaeger[1]) von hoher Voltempfindlichkeit als Nullinstrument.

Jedes der beiden Kalorimeter enthielt einen in Schablonenblech eingeschlossenen Heizwiderstand (H) aus Manganin und eine Pipette (P), aus welcher das Wasser in das Kalorimeter eingeblasen wurde.



Die beiden Heizkörper hatten einen fast genau gleichen Widerstand von nicht ganz 5 Ohm. Die beiden Pipetten hatten einen Inhalt von 15·83 und 15·50 g Wasser. Um die Berücksichtigung der Verschiedenheit der Kalorimeter-, sowie Pipetteninhalte zu vermeiden, wurde immer das Mittel zweier Messungen als Resultat einer Beobachtung genommen, indem zuerst im Kalorimeter I die chemische und im Kalorimeter II elektrische Wärme und darauf in I die elektrische und in II die chemische Wärme entwickelt wurden.

Da die Kompensation der chemischen Energie durch die elektrische nicht ganz vollständig war, und da ferner der Wärmeaustausch mit der Umgebung auf beiden Seiten verschieden war, so blieb bei jeder Messung ein Ausschlagsrest, der einer sehr geringfügigen Temperaturdifferenz beider Kalorimeter entsprach. Zur Auswertung dieses restierenden Ausschlags wurde die Grösse des Ausschlags zu Beginn und am Ende jeden Versuchs aus den Temperaturgängen des Kalorimeters vor und nach dem Versuche ermittelt. Diese Gänge wurden stets mindestens 10 Minuten lang von Minute zu Minute beobachtet. Die Diffe-

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenk. 28, 206 (1908).

renz der Ausschläge zwischen Anfang und Ende des Versuchs wurde, um dem Wärmeaustausch mit der Umgebung Rechnung zu tragen, für das erste Drittel der Versuchsdauer mit dem Gange vor und für den Rest der Zeit mit dem Gange nach dem Versuche korrigiert. Um diesen korrigierten Ausschlagswert in Wattsekunden ermitteln zu können, wurde bei jedem Versuche meistens in beiden Kalorimetern eine Eichung der Skala mit gemessenen kleinen Mengen elektrischer Energie vorgenommen, und der korrigierte Ausschlag mit dem gefundenen Eichfaktor auf Wattsekunden umgerechnet.

Zur Messung der elektrischen Energie wurden Spannung, Strom und Dauer des Stromschlusses gemessen. Da es nicht möglich war, dass ein Beobachter gleichzeitig die kalorimetrischen und die elektrischen Messungen ausführte, so wurde während des Versuchs nur die Zeitmessung ausgeführt, die Messung der elektrischen Energie aber vor und nach jedem Versuchspaar ausgeführt. Da eine hohe Betriebsspannung (72 Volt) bei niedrigem Strome (0·8 Amp.) und dementsprechend grosse Vorschaltwiderstände angewendet werden konnten, und da ausserdem während der Zeiten, in denen der Strom nicht durch einen der beiden Heizkörper floss, an Stelle derselben ein gleich grosser Ersatzwiderstand (H_1) eingeschaltet war, so war es möglich, den Strom so konstant zu halten, wie es erforderlich war, um seine Grösse auch während des Versuchs genau bestimmen zu können. In der Regel betrug die Änderung der Stromstärke in der Stunde nur wenige Zehntausendstel.

Die Messung von Strom und Spannung wurden mit Hilfe eines Diesselhorstschen Kompensationsapparats von kleinem Widerstande (C) ausgeführt. Als Nullinstrument diente dasselbe Galvanometer G, das zur Temperaturmessung diente. Durch einen vor das Galvanometer gelegten Umschalter U_1 wurde das Instrument je nach Bedarf an die eine oder andere Messanordnung angeschlossen. Die Anordnung war in bekannter Weise so getroffen, dass zur Strommessung die Spannung (E_3) an einem bekannten Normalwiderstande (r_3) und zur Spannungsmessung die Spannung (E_2) an dem Bruchteile (r_2) eines dem Heizwiderstande (r) parallel geschalteten Widerstandes ($r_1 + r_2$) gemessen wurden. Die Widerstände wurden entsprechend der Gleichung:

$$r_2 = \frac{r_1 r_3}{r - r_3}$$

so gewählt, dass die Spannungen E_2 und E_3 möglichst nahe einander gleich waren, so dass beim Umschalten des Umschalters (U_2) nur geringfügige Änderungen der Einstellung des Kompensators vorgenommen

zu werden brauchten. Mit Hilfe eines Westonschen Normalelements (N) mit festem Bodenkörper wurde der Strom im Kompensator durch Einschaltung von Vorschaltwiderständen auf genau ein Hundertstel Amp. einreguliert. Die Einheit der höchsten Dekade entspricht dann genau einem Hundertstel Volt, und man berechnet E, die Spannung des den Heizkörper durchfliessenden Stroms J aus:

$$E = E_2 \cdot \frac{r_1 + r_2}{r_2} \quad \text{und} \quad J = \frac{E_3}{r_3} \cdot \frac{r_1 + r_2}{r + r_1 + r_2}.$$

Zur Zeitmessung diente eine sogenannte Stoppuhr mit einer Einteilung in Viertelsekunden, die mit dem Umschalter (U_3) fest verbunden war. Dieser bewirkt das Umschalten des Stroms vom Ersatzwiderstand auf einen der beiden Heizwiderstände in der Weise, dass die Uhr beim Einschalten des Stroms in Gang gesetzt und beim Ausschalten arretiert wurde.

In dem Kreise des Heizstroms befand sich noch ein weiterer Doppelumschalter (U_4), der den Strom bald durch den einen bald durch den andern Heizkörper zu senden erlaubte, und der zugleich den Widerstand $r_1 + r_2$ dem stromdurchflossenen Heizkörper parallel legte.

Bei jedem Versuche wurde die Temperatur des Kalorimeters mit einem in Zehntelgrade geteilten Quecksilberthermometer wenigstens einmal gemessen, da die untersuchten Wärmetönungen nicht ganz unabhängig von der Temperatur sind.

Die Rührvorrichtung der Kalorimeter bestand aus einem in der Figur fortgelassenen auf und nieder gehenden Rührer mit elektrischem Antrieb. Die Tourenzahl betrug 50 bis 80 Touren pro Minute und wurde bei jedem Versuche ermittelt. Der erste Versuch der ersten Versuchsreihe (Serie I) ist durch Anwendung einer zu kleinen Tourenzahl, welche keine genügend rasche Vermischung bewirkte, verunglückt.

Es wurden zwei Beobachtungsreihen angestellt, die, ausgehend von gesättigten Lösungen, bis zu verschiedenen Verdünnungen durchgeführt wurden. In den folgenden beiden Tabellen sind die Verdünnungen, welche der mittlern Verdünnung bei jedem Versuche entsprechen, auf Mole H_2O auf 1 Mol Anhydrid, die gemessenen Wärmetönungen auf Watt $\times$ Sekunden pro Mol zugesetzten Wassers umgerechnet. In Serie I wurden nur die Versuche 2 bis 11, da die weitern Versuche schon von dem Sättigungspunkt zu weit entfernt liegen, in Serie II sämtliche Versuche nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe der Berechnungsweise von W. Meissner[1]) ausgeglichen und die so berechneten Werte den Tabellen beigefügt.

[1]) Physik. Zeitschr. 11, 587 (1910).

Serie I.

Nr. des Versuchs	m = Mole H_2O auf 1 Mol Anhydrid	Temperatur	Watt × Sekunden/Mol $\frac{\Delta W}{\Delta m}$ beob.	$\frac{\Delta W}{\Delta m}$ ber.	beob. — ber.	Korr.[1]) auf 18·12°
1	15·354	—	—	650·2	—	—
2	15·823	18·04°	599·1	595·3	+ 3·8	+ 1·1
3	16·292	17·88	542·2	544·2	— 2·0	+ 1·8
4	16·761	18·24	493·8	496·9	— 3·1	— 1·5
5	17·230	17·98	451·4	453·6	— 2·2	+ 1·7
6	17·700	18·14	414·8	414·0	+ 0·8	— 0·2
7	18·168	18·10	378·0	378·4	— 0·4	+ 0·2
8	18·637	18·38	348·9	346·5	+ 2·4	— 2·9
9	19·106	18·02	320·3	318·6	+ 1·7	+ 1·1
10	19·575	18·27	296·6	294·4	+ 2·2	— 1·6
11	20·044	17·95	270·5	274·1	— 3·6	+ 1·7
12	20·513	18·25	253·7	—	—	—
13	20·982	18·01	233·9	—	—	—
14	21·451	18·38	217·2	—	—	—
15	21·920	18·00	198·0$_5$	—	—	—
16	22·389	18·33	189·3	—	—	—

Serie II.

Nr. des Versuchs	m = Mole H_2O auf 1 Mol Anhydrid	Temperatur	Watt × Sekunden/Mol $\frac{\Delta W}{\Delta m}$ beob.	$\frac{\Delta W}{\Delta m}$ ber.	beob. — ber.	Korr.[1]) auf 18·33°
1	15·338	18·61°	669·1	665·1	+ 4·0	— 3·8
2	15·777	19·13	604·8	607·1	— 2·3	—10·6
3	16·215	18·47	550·8	554·3	— 3·5	— 1·8
4	16·654	18·85	504·7	506·4	— 1·7	— 6·6
5	17·092	17·88	465·5	463·5	+ 2·0	+ 5·5
6	17·530	18·23	424·4	425·6	— 1·2	+ 1·2
7	17·969	17·89	390·9	392·6	— 1·7	+ 5·1
8	18·407	18·27	369·8	364·8	+ 5·0	+ 0·7
9	18·846	17·88	344·8	341·8	+ 3·0	+ 4·9
10	19·284	18·08	319·3	323·9	— 4·4	+ 2·7

Die Ausgleichung ergibt für die Abhängigkeit der differentiellen Verdünnungswärme von der Konzentration eine Interpolationsformel zweiten Grades, welche die Beobachtungen gut darstellt. In dieser Formel:

$$\frac{\Delta W}{\Delta m} = \alpha_0 + \alpha_1 m + \alpha_2 m^2$$

haben die Konstanten α_0, α_1 und α_2 in beiden Reihen folgende Werte:

[1]) Über die Berechnung siehe später S. 240ff.

	α_0	α_1	α_2
Serie I	+ 4576·3	— 390·15	+ 8·757
Serie II	+ 5826·8	— 535·4	+ 12·967

Wollen wir die Wärmetönungen in kleinen 15° Kalorien anstatt in Wattsekunden haben, so ist zu setzen:

$$0{\cdot}2389 \frac{\Delta W}{\Delta m} = \frac{\Delta Q_i}{\Delta m},$$

d. h. auch die Werte von α_0, α_1 und α_2 sind mit 0·2389 zu multiplizieren.

Aus diesen Zahlen sind die im weitern Verlauf der Arbeit gebrauchten Werte für:

$$\int_{m_1}^{m_2} \frac{\partial Q_i}{\partial m} dm, \quad \frac{\partial Q_i}{\partial m} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 Q_i}{\partial m^2}$$

abgeleitet worden.

Wie man aus den beiden Tabellen der Verdünnungswärmen ersieht, war die Temperatur nicht genau die gleiche bei allen Beobachtungen. Da eine experimentelle Bestimmung des Temperaturkoeffizienten nicht ausführbar war, so wurden die folgenden Betrachtungen angestellt, die eine rechnerische Bestimmung dieser Grösse geben und damit zugleich über die Fehler Rechenschaft ablegen, die bei Vernachlässigung der Abweichungen der Beobachtungstemperatur von der mittlern Temperatur gemacht werden.

Zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme wollen wir den folgenden Kreisprozess ausführen. Die Menge der gesättigten Lösung sei aM. Sie enthalte a Mole Anhydrid und b Mole Wasser. Dann ist, wenn μ_A und μ_W die Molekulargewichte des Anhydrids und des Wassers bedeuten: $aM = a(\mu_A + m\,\mu_W)$. Ferner seien die spezifischen Wärmen der Lösung mit s_L, die des Wassers mit s_W bezeichnet und für das betrachtete Temperaturintervall als konstant angenommen.

Wir fügen bei der konstanten Temperatur t_1 db Mole Wasser zu der Menge aM der Lösung hinzu und erhalten die Wärmetönung $+ Q_1 db$ Kalorien, wenn die Wärmemenge, welche bei Zufügung von 1 Mol Wasser zu einer unendlichen Menge Lösung entwickelt wird, mit $Q_1 = \frac{\partial Q_i}{\partial m}$ bezeichnet wird. Die entwickelte Wärme soll dabei als positiv gerechnet werden. Nun erwärmen wir die Mischung von der Temperatur t_1 auf t_2, wobei wir eine Wärmemenge zuführen müssen, die als:

$$-\left(s_L + \frac{\partial s_L}{\partial b} db\right)(aM + \mu_W db)[t_2 - t_1]$$

in Ansatz zu bringen ist. Hierauf entziehen wir der Mischung bei der konstanten Temperatur t_2 db Mole Wasser, wobei die Wärmemenge $-Q_2 db$ absorbiert wird. Zum Schlusse kühlen wir die getrennten Komponenten des Systems von t_2 auf t_1 ab, wobei die Wärmemenge:

$$+(s_L aM + s_W \mu_W db)[t_2 - t_1]$$

gewonnen wird. Das System ist hiermit in seinen Anfangszustand zurückgekehrt, und die Summe aller Wärmeeffekte muss, da keine äussere Arbeit aufgetreten ist, gleich Null sein. Wir finden somit für den Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme den Ausdruck:

$$\frac{Q_2 - Q_1}{t_2 - t_1} = \mu_W\left(s_W - s_L - \frac{aM}{\mu_W}\frac{\partial s_L}{\partial b}\right).$$

Beachten wir, dass $\frac{b}{a} = m$, also $\frac{\partial s_L}{\partial b} = \frac{\partial s_L}{\partial m}\cdot\frac{1}{a}$ ist, sowie, dass für kleine Temperaturunterschiede $\frac{Q_2 - Q_1}{t_2 - t_1} = \frac{dQ}{dt}$ gesetzt werden kann, so erhalten wir schliesslich:

$$\frac{d\frac{\partial Q_i}{\partial m}}{dt} = \frac{dQ}{dt} = \mu_W\left(s_W - s_L - \frac{M}{\mu_W}\frac{\partial s_L}{\partial m}\right).$$

Für die zahlenmässige Berechnung dieser Grösse gebrauchen wir ausser der spezifischen Wärme des Wassers und den Molekulargewichten des Wassers und des Hydrats noch die Verdünnung (m) und spezifische Wärme der gesättigten Lösung, sowie die Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Lösung von der Verdünnung beim Sättigungspunkte. Die Verdünnung (m) der gesättigten Lösung bei 18° entnehmen wir der Löslichkeitstabelle (S. 248) als 1 Mol $CdSO_4$ auf 15·17 Mole H_2O.

Die spezifischen Wärmen von Lösungen verschiedener Konzentration hat Holsboer[1]) gemessen. Ich habe seine Beobachtnngen in dem Bereiche von 1 Mol Anhydrid auf 14·4 Mole H_2O bis 100 Mole H_2O nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen und dabei folgende Beziehung für die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Verdünnung ermittelt:

$$s_L = 0{\cdot}4985 + 8{\cdot}802 \,.\, 10^{-3}\, m - 4{\cdot}86_3 \,.\, 10^{-5}\, m^2.$$

Die Beobachtungen von Holsboer, sowie die ausgeglichenen Werte,

[1]) Loc. cit. S. 697.

die sich aus obiger Formel berechnen, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$b/a = m$ Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol Salz	Spez. Wärme gemessen	Spez. Wärme berechnet	Differenz gem. — ber.
14·4	0·610	0·615	— 0·005
14·9	0·615	0·619	— 0·004
17	0·638	0·634	+ 0·004
20	0·656	0·655	+ 0·001
25	0·696	0·688	+ 0·008
50	0·813	0·817	— 0·004
100	0·893	0·892	+ 0·001

Aus der Formel folgt:

$$\frac{\partial s_L}{\partial m} = 8{\cdot}80_2 \,.\, 10^{-3} - 9{\cdot}726 \,.\, 10^{-5}\, m\,.$$

Für $m = 15{\cdot}17$ erhalten wir die Werte:

$$s_L = 0{\cdot}6208 \quad \text{und} \quad \frac{\partial s_L}{\partial m} = + \, 7{\cdot}32_7 \,.\, 10^{-3}.$$

Wir können diese Zahlen unbedenklich aus der Formel berechnen, da, wie man aus der Tabelle sieht, die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung eine recht gute ist.

Für $M = \mu_A + m\,\mu_W$ setzen wir $208{\cdot}5 + 273{\cdot}26 = 481{\cdot}76$, und für $\frac{M}{\mu_W}$ $\frac{481{\cdot}76}{18{\cdot}02} = 26{\cdot}76$.

Dann wird $\frac{M}{\mu_W}\frac{\partial s_L}{\partial m} = + \, 7{\cdot}32_7 \,.\, 10^{-3} \,.\, 26{\cdot}73 = + \, 0{\cdot}1959.$

Schliesslich ist $\frac{d\dfrac{\partial Q_i}{\partial m}}{dt} = \mu_W\left(s_W - s_L - \frac{M}{\mu_W}\frac{\partial s_L}{\partial m}\right)$

$$= 18{\cdot}02(1{\cdot}0000 - 0{\cdot}6208 - 0{\cdot}1959) = + \, 3{\cdot}30 \text{ kal./Grad.}$$

Wie man sieht, ist es nicht zulässig, für den Temperaturkoeffizienten die Differenz der spezifischen Wärmen des Wassers und der Lösung allein zu nehmen, wie es bisweilen geschehen ist, da eine Vernachlässigung des letzten Glieds in der Klammer einen Fehler von über 100% verursachen würde.

In Wattsekunden beträgt dieser Temperaturkoeffizient + 13·8 Wattsekunden/Grad für die gesättigte Lösung. Ich habe die Temperaturkoeffizienten für alle bei den Versuchen vorkommenden Verdünnungen ermittelt und die sich hieraus ergebenden Korrektionen in der letzten

Spalte der Tabellen der Versuche beigefügt. Bei der Ausgleichung der Beobachtungen ist die Reduktion auf gleiche Temperatur jedoch nicht berücksichtigt worden, da das Resultat hierdurch nicht beeinträchtigt wird und die Berechnung durch den Versuch nicht kontrolliert worden ist.

3. Berechnung der theoretischen Lösungswärme von $CdSO_4$, $^8/_3 H_2O$.

Die theoretische Lösungswärme, d. h. die differentielle Lösungswärme eines Mols Salz in der gesättigten Lösung, lässt sich bei leichtlöslichen Salzen nicht direkt bestimmen. Da ihre Kenntnis jedoch häufig von grosser Wichtigkeit ist, so muss man sie auf einem Umwege bestimmen. Roozeboom[1]) hat zuerst gezeigt dass man die theoretische Lösungswärme aus zwei Grössen zusammensetzen kann, die sich einzeln messen lassen.

Nehmen wir eine unbegrenzte Menge einer gesättigten Lösung eines Salzes. Die Lösung möge auf a Mole wasserfreies Salz b Mole Wasser, d. h. auf 1 Mol Salz $\frac{b}{a} = m$ Mole Wasser, das Salzhydrat auf 1 Mol wasserfreies Salz c Mole Wasser enthalten. Zunächst sondern wir von der unbegrenzten Menge Lösung $m - c$ Mole Wasser ab. Die Wärmetönung, welche diesem Vorgang entspricht, ist gleich der negativ genommenen differentiellen Verdünnungswärme, und ist $= -(m-c)\frac{\partial Q_i}{\partial m}$, wenn mit Q_i die integrale Lösungswärme, d. h. die Lösungswärme von 1 Mol Salz, c Wasser zu einer gesättigten Lösung von 1 Mol Anhydrid in m Molen Wasser bezeichnet wird. In diesen $m - c$ Molen Wasser lösen wir jetzt 1 Mol des Salzhydrats (mit c Wasser), wobei die Wärmemenge Q_i entwickelt wird, und fügen die entstandene gesättigte Lösung zu der unbegrenzten Menge gesättigter Lösung hinzu, was mit keinerlei Wärmetönung verbunden ist. Die Summe der Wärmeeffekte, welche bei diesem Vorgange auftreten, ist gleich der Wärmetönung, die wir erhalten hätten, wenn wir 1 Mol Salzhydrat direkt in einer unbegrenzten Menge gesättigter Lösung aufgelöst hätten. Wir können also nach Roozeboom schreiben, wenn wir die Lösungswärme von h Molen Hydrat in $m - c$ Molen Wasser mit q bezeichnen:

$$\frac{\partial q}{\partial h} = Q_i - (m-c)\frac{\partial Q_i}{\partial m}\,[2]).$$

[1]) Rec. des Trav. Chim. Pays.-Bas 8, 122ff. (1889).

[2]) Eine rein mathematische Ableitung der entsprechenden für das Anhydrid geltenden Formel findet man bei W. Jaeger, Die Normalelemente, W. Knapp. Halle a. S. S. 22, 1902.

Die numerische Berechnung des Wertes von $\frac{\partial q}{\partial h}$ bei 18° gestaltet sich nun folgendermassen:

1. Für das erste Glied der Formel, die integrale Lösungswärme, stehen uns folgende Daten zur Verfügung:

a) die Lösungswärme von 1 Mol Hydrat zu 400 Molen H_2O (von Thomsen[1]) gemessen);

b) die auf 18° umgerechnete Verdünnungswärme der Kadmiumsulfatlösung von $m = 20\cdot6$ bis $m = 400\,H_2O$, die von Holsboer[2]) bei 15° zu 1041 kal. bestimmt war;

c) die Verdünnungswärme der Kadmiumsulfatlösung von dem Punkte der Sättigung bei 18°, d. h. von $m = 15\cdot17$ bis $m = 20\cdot6$. Diese letztere Grösse lässt sich nicht aus den Beobachtungen von Holsboer gewinnen, da es, wie erwähnt, unmöglich ist, aus seinen Beobachtungen die Verdünnungswärme als eine Funktion der Verdünnung darzustellen. Aus den ausgeglichenen Beobachtungen der Serie I und II der vorliegenden Untersuchung hingegen lässt sich $\frac{\partial Q_i}{\partial m}$ gut als Funktion zweiten Grades von m darstellen, die zwischen den Grenzen $m_1 = 15\cdot17$ und $m_2 = 20\cdot6$ integriert den gewünschten Wert für die Verdünnungswärme in dem betrachteten Gebiete liefert. Das Mittel beider Berechnungen ergibt den Wert von 552 kal. Wir haben somit die drei thermochemischen Gleichungen:

$$CdSO_4\ {}^8/_3\,H_2O + 397\cdot33\,H_2O = CdSO_4,\ 400\,H_2O + 2660\text{ kal.} \quad \text{(a)}$$

$$CdSO_4,\ 20\cdot6\,H_2O + 379\cdot4\,H_2O = CdSO_4,\ 400\,H_2O + 1041\text{ kal.} \quad \text{(b)}$$

$$CdSO_4,\ 15\cdot17\,H_2O + 5\cdot43\,H_2O = CdSO_4,\ 20\cdot6\,H_2O + 552\text{ kal.} \quad \text{(c)}$$

Hieraus finden wir die integrale Lösungswärme des Salzhydrats in $m - c = 12\cdot50$ Molen Wasser zu:

$$CdSO_4,\ {}^8/_3\,H_2O + 12\cdot50\,H_2O = CdSO_4,\ 15\cdot17\,H_2O + 1067\text{ kal.}$$

2. Für das zweite Glied der Formel $(m-c)\frac{\partial Q_i}{\partial m}$ benutzen wir wiederum die eben erwähnte Interpolationsformel, welche als Mittel der Serie I und II für $\frac{\partial Q_i}{\partial m}$ den Wert $+162\cdot8$ kal. liefert. Da $m - c = 15\cdot17 - 2\cdot67 = 12\cdot50$ ist, so wird $(m-c)\frac{\partial Q_i}{\partial m} = +12\cdot50\,.\,162\cdot8 = +2034$ kal.

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen **3**, 284.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 703 (1902).

$$\frac{\partial q}{\partial h} = Q_i - (m - c)\frac{\partial Q_i}{\partial m} \text{ ist also } = +1067 - 2034 = -967 \text{ kal.}$$

Bei 18° ist, wie man sieht, die theoretische Lösungswärme negativ, es muss also die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunehmen, was durch die Ergebnisse aller Bestimmungen der Löslichkeit des Salzes mit $^8/_3$ Wasser bestätigt wird.

Vergleicht man den hier gefundenen Wert mit den Werten, die Holsboer[1]) aus seinen Beobachtungen gefunden hat, so ergibt sich eine erhebliche Diskrepanz, da man aus seinen für 15 und 20° zu + 3 und — 620 kal. berechneten Werten den Wert bei 18° zu etwa — 370 kal. annehmen müsste. Wie jedoch bereits gezeigt wurde, unterliegt seine Berechnungsweise grossen Bedenken, und es ist wohl richtiger, seine Zahlen in der von mir eingeschlagenen Weise zu verwerten. Die aus seinen Beobachtungen von mir ermittelten Werte für 15 und 25°, nämlich — 995 und — 1615 kal. lassen die theoretische Lösungswärme zu etwa — 1180 kal. bei 18° schätzen, was erheblich besser mit dem von mir gefundenen Werte übereinstimmt.

Nimmt man nun mit Holsboer an, dass dem Umwandlungspunkte bei 15° ein Minimum der Löslichkeit entspricht, was jedoch jeder Begründung entbehrt, so müsste bei dieser Temperatur die theoretische Lösungswärme ihr Zeichen wechseln, d. h. sie müsste = 0 werden. Diese Wärmetönung müsste also, wenn man allein meine Beobachtungen, die bei 18° angestellt sind, in Betracht zieht, den sehr grossen Temperaturkoeffizienten von etwa — 320 kal./Grad. haben. Wir müssen daher noch versuchen, den Temperaturkoeffizienten dieser Wärmetönung zu ermitteln. Da eine experimentelle direkte Bestimmung ohne Anwendung grosser Mittel, die nicht zur Verfügung standen, nicht möglich ist so müssen wir versuchen, eine Beziehung zu finden, welche diese Grösse zu berechnen erlaubt.

4. Berechnung der Temperaturkoeffizienten der theoretischen Lösungswärme des Hydrats.

Setzen wir die theoretische Lösungswärme $\frac{\partial q}{\partial h} = q'$, so können wir den Temperaturkoeffizienten dieser Wärmetönung schreiben:

$$\frac{dq'}{dt} = \frac{\partial q'}{\partial m}\frac{dm}{dt} + \frac{\partial q'}{dt}, \tag{1}$$

da die gelöste Menge ebenfalls von der Temperatur abhängt. Die in

[1]) Loc. cit. S. 710.

diesem Ausdruck nicht direkt bestimmbaren Grössen $\frac{\partial q'}{\partial m}$ und $\frac{\partial q'}{\partial t}$ müssen wir durch solche zu ersetzen suchen, die sich durch den Versuch ermitteln lassen.

Für das Glied $\frac{\partial q'}{\partial m}$ hat Jaeger[1]) eine Beziehung gegeben, die sich hier mit Vorteil verwenden lässt. Er hat nämlich gezeigt, dass:

$$\frac{\partial q'}{\partial m} = -(m-c)\frac{\partial^2 Q_i}{\partial m^2} \tag{2}$$

ist, wenn man berücksichtigt, dass es sich in unserem Falle nicht um ein wasserfreies Salz, sondern um ein Hydrat mit c Molen Wasser handelt. Die Grösse $\frac{\partial^2 Q_i}{\partial m^2}$ ist einfach die erste Ableitung der von mir bestimmten Abhängigkeit der Verdünnungswärme von der Verdünnung.

Zur Bestimmung des zweiten Glieds $\frac{\partial q'}{\partial t}$ führen wir einen Kreisprozess aus, der analog dem ist, den wir zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme benutzt haben, und finden dann für das zweite Glied den Ausdruck:

$$\frac{\partial q'}{\partial t} = \mu_S\left[s_S - s_L - h\frac{M}{\mu_S}\frac{\partial s_L}{\partial h}\right].$$

Die Änderung der spezifischen Wärme bei Zusatz von 1 Mol Hydrat setzt sich zusammen aus der Änderung bei Zusatz von 1 Mol Anhydrid und c Wasser, so dass:

$$h\frac{\partial s_L}{\partial h} = a\left(\frac{\partial s_L}{\partial a} + c\frac{\partial s_L}{\partial b}\right)$$

wird. Da ferner:

$$\frac{\partial s_L}{\partial a} = \frac{\partial s_L}{\partial m}\frac{\partial m}{\partial a} = -\frac{\partial s_L}{\partial m}\cdot\frac{b}{a^2}$$

und:

$$\frac{\partial s_L}{\partial b} = \frac{\partial s_L}{\partial m}\frac{\partial m}{\partial b} = \frac{\partial s_L}{\partial m}\cdot\frac{1}{a}$$

ist, so finden wir schliesslich:

$$\frac{\partial q'}{\partial t} = \mu_S\left[s_S - s_L + \frac{M}{\mu_S}(m-c)\frac{\partial s_L}{\partial m}\right]. \tag{3}$$

Führen wir die Beziehungen aus den Gleichungen (3) und (2) in Gleichung (1) ein, so erhalten wir:

$$\frac{dq'}{dt} = -(m-c)\frac{\partial^2 Q_i}{\partial m^2}\frac{dm}{dt} + \mu_S\left[s_S - s_L + \frac{M}{\mu_S}(m-c)\frac{\partial s_L}{\partial m}\right],$$

den wir nun zahlenmässig auswerten wollen.

[1]) Loc. cit., vgl. Anm. 2, S. 243.

Um das erste Glied zu erhalten, differenzieren wir die Interpolationsformel für $\frac{\partial Q_i}{\partial m}$ (S. 239) noch einmal und erhalten:

$$\frac{\partial^2 Q_i}{\partial m^2} = 0{\cdot}2389\,(a_1 + 2\,a_2\,m).$$

Setzen wir die Werte der Konstanten der Serie I und II ein, so erhalten wir als Mittelwert (für $m = 15{\cdot}17$):

$$\frac{\partial^2 Q_i}{\partial m^2} = -31{\cdot}8$$

und:
$$(m-c)\frac{\partial^2 Q_i}{\partial m^2} = -31{\cdot}8\,.\,12{\cdot}5 = -397{\cdot}5 \text{ kal/Mol.}$$

Um $\frac{dm}{dt}$ zu bestimmen, habe ich die Beobachtungen der Löslichkeit des Kadmiumsulfats $^8/_3\,H_2O$ von Cohen und Kohnstamm[1]) und von mir[2]) benutzt. Von Cohen und Kohnstamm wurden die Werte von 0 bis 13°, von 13·7—25° dagegen meine eigenen Beobachtungen verwertet. Die von den Verfassern mitgeteilten Resultate (Teile wasserfreien Salzes auf 100 Teile Wasser) wurden auf Mole Wasser pro Mol wasserfreien Salzes umgerechnet, und diese Zahlen dann nach der Methode der kleinten Quadrate ausgeglichen. Diese Ausgleichung ergab für m (die Anzahl Mole Wasser pro Mol wasserfreien Salzes):

$$m = 15{\cdot}331 - 5{\cdot}23_5\,.\,10^{-3}t - 2{\cdot}11_3\,.\,10^{-4}t^2,$$

bzw. für:
$$\frac{dm}{dt} = -5{\cdot}23_5\,.\,10^{-3} - 4{\cdot}22_6\,.\,10^{-4}t.$$

Für $t = 18^0$ wird $\frac{dm}{dt} = -12{\cdot}84\,.\,10^{-3}$.

Die Löslichkeitsbeobachtungen und die ausgeglichenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und geben ein Bild von dem vorzüglichen Anschluss der Rechnung an die Beobachtung (vgl. S. 248).

Das Glied $-(m-c)\frac{\partial^2 Q_i}{\partial m^2}\frac{dm}{dt}$ wird daher gleich:

$$-397{\cdot}5\,.\,12{\cdot}84^{-3} = -5{\cdot}10 \text{ kal./Grad.}$$

Für das zweite Glied der Formel (5) haben wir folgende Daten: $s_S = 0{\cdot}2225$ (Bestimmung von Holsboer[3]), $\mu_S = 256{\cdot}51$, $\frac{M}{\mu_S} = \frac{481{\cdot}76}{256{\cdot}51} = 1{\cdot}878$. Die übrigen Daten sind die gleichen wie bei der Berechnung

[1]) Wied. Ann. **65**, 344 (1898).

[2]) Ann. d. Phys. [4] **9**, 1046 (1902).

[3]) Loc. cit. S. 701.

Autor	Temp.	Teile wasserfreien Salzes auf 100 Teile Wasser	m Mole H_2O auf 1 Mol wasserfreies Salz m beob.	m ber.	Diff. beob. — ber.
K. u. C.	0°	75.52	15·327	15·331	— 0·004
„	5	75·65	15·301	15·299	+ 0·002
„	7	75·73	15·295	15·284	+ 0·011
„	9	75·85	15·261	15·267	— 0·006
„	11·5	75·94	15·243	15·243	± 0
„	13	76·04	15·223	15·227	— 0·004
v. St.	13·7	76·06	15·219	15·219	± 0
„	15·00	76·12	15·207	15·205	+ 0.002
„	16·00	76·18	15·195	15·193	+ 0·002
„	16·96	76·26	15·179	15·181	— 0·002
„	18·00	76·32	15·167	15·168	— 0·001
„	19·00	76·39	15·153	15·155	— 0·002
„	25·00	76·81	15·070	15·068	— 0·002

des Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme. Das Produkt $(m-c)\frac{M}{\mu_S}\frac{\partial s_L}{\partial m}$ ist dann für $m = 15{\cdot}17$ gleich:

$$12{\cdot}50 \,.\, 1{\cdot}878 \,.\, 7{\cdot}32_7 \,.\, 10^{-3} = +\,0{\cdot}1720.$$

Wir erhalten dann für den Ausdruck $\left[s_S - s_L + (m-c)\frac{M}{\mu_S}\frac{\partial s_L}{\partial m}\right]\mu_S$ den Wert:

$$[0{\cdot}2225 - 0{\cdot}6208 + 0{\cdot}1720]\,256{\cdot}51 = -\,58{\cdot}05 \text{ kal./Grad}$$

und den gesamten Temperaturkoeffizienten der theoretischen Lösungswärme:

$$\frac{dq'}{dt} = -(m-c)\frac{\partial^2 Q}{\partial m^2}\frac{dm}{dt} + \left[s_S - s_L + (m-c)\frac{M}{\mu_S}\frac{\partial s_L}{\partial m}\right]\mu_S$$

zu $-\,5{\cdot}10 - 58{\cdot}05 = -\,63{\cdot}15$ Kal./Grad bei 18°. Auch in diesem Falle würde man den Temperaturkoeffizienten um fast 100% zu gross finden, wenn man das Glied mit $\frac{\partial s_L}{\partial m}$ vernachlässigen würde.

Nehmen wir an, dass dieser Temperaturkoeffizient sich mit der Temperatur nicht erheblich ändert, so können wir die Temperatur berechnen, bei der die Lösungswärme Null wird, und dementsprechend die Löslichkeit des $CdSO_3$, $^8/_3\,H_2O$ ein Minimum besitzt. $\frac{q'}{\frac{dq'}{dt}}$ ist unter Benutzung der von uns gewonnenen Zahlen $= \frac{967}{63{\cdot}15} = 15{\cdot}3°$, d. h. das Minimum der Löslichkeit liegt etwa bei $18 - 15 = +\,3°$. Es kann demnach keine Rede davon sein, dass bei 15° ein Minimum der Löslich-

keit vorliegt. Sehr gut stimmt dagegen das von mir berechnete Löslichkeitsminimum mit dem von Mylius und Funk[1]) durch Versuche ermittelten Minimum überein, wie man aus ihren in der Nähe von 0° gefundenen Löslichkeiten ersehen kann. Wir entnehmen der von ihnen gegebenen Tabelle die folgenden Zahlen, die den Prozentgehalt der wässerigen Lösung an wasserfreiem Salze geben. Die Bestimmungen sind leider nicht genau genug, um bei der Flachheit des Minimums den Punkt mit grosser Schärfe auf diesem Wege festzulegen.

Temp.	Löslichkeit %
−18°	43·35
−10	43·27
0	43·01
+10	43·18
+15	43·20
+20	43·37

5. Berechnung der chemischen Gesamtenergie des Elements und ihres Temperaturkoeffizienten.

Mit den gewonnenen Resultaten wollen wir nun die kalorimetrisch gemessene chemische Energie des Kadmiumnormalelements, sowie den Temperaturkoeffizienten dieser Wärmetönung neu berechnen und mit den aus den Messungen der E. K. und ihres Temperaturkoeffizienten abgeleiteten Werten für die gleiche Grösse vergleichen.

Es ist bekanntlich nach Helmholtz die chemisch gemessene Wärmetönung:

$$U = A\left(E - T\frac{dE}{dT}\right),$$

wo E die E. K. und T die absolute Temperatur bedeuten.

Der bisher gebrauchte Wert für den Faktor A bedarf nun zunächst einer Revision. Er setzt sich bekanntlich zusammen aus der Anzahl der umgesetzten Äquivalente n, der Anzahl Coulomb pro Äquivalent F und dem Umrechnungsfaktor zwischen elektrischer und kalorischer Energie η, so dass:

$$A = n \,.\, F \,.\, \eta$$

ist. n ist in unserem Falle $= 2$, für F setzen wir an Stelle des bisher gebrauchten, aber nicht mehr aufrecht zu erhaltenden Werts 96540 die Zahl 96494[2]). Für η benutzen wir den dem jetzigen Stande der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30,** 825 (1897).

[2]) Zeitschr. f. Instrumentenk. **33,** 364 (1913).

Wissenschaft entsprechenden Wert 0·2389 und erhalten somit für A die Zahl 46105.

Für die Differenz der beiden Hauptreaktionen, die in dem Elemente verlaufen, nämlich die Bildung des Kadmiumsulfats und Abscheidung des Quecksilbers, die der Gleichung:

$$Cd + Hg_2SO_4 = CdSO_4 + 2\,Hg$$

entsprechen, nehmen wir die beiden bisher allen frühern Berechnungen zugrunde gelegten Werte:

$$219900 - 175000 = 44900 \text{ kal. bei } 18^0.$$

Ausser diesen Reaktionen findet jedoch noch die Bildung des Hydrats aus dem Anhydrid des Kadmiumsulfats statt, die unter Entziehung von Wasser aus der gesättigten Lösung des Elements vor sich geht. Mit dieser Hydratbildung geht eine Ausfällung von einer weitern Menge Hydrat aus der gesättigten Lösung Hand in Hand, wie Cohen[1]) gezeigt hat. Wir haben also die Reaktion:

$$CdSO_4 + \frac{8/3}{m - 8/3}(CdSO_4,\ m H_2O) = \frac{m}{m - 8/3}(CdSO_4,\ 8/3\, H_2O).$$

Um die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Resultate aufs einfachste zu verwenden, können wir uns den Vorgang so verlaufend denken, dass zunächst einer unbegrenzten Menge gesättigter Lösung $8/3$ Mole H_2O entnommen werden. Diese Manipulation ist von einer Wärmetönung begleitet, die gleich $-8/3 \frac{\partial Q_i}{\partial m}$ kal. zu setzen ist. Die $8/3$ Mole H_2O lassen wir sich jetzt mit dem Anhydrid zu Hydrat vereinigen, wobei die Hydratisierungswärme $+H$ auftritt. Nun lassen wir aus einer gleichfalls unbegrenzten Menge gesättigter Lösung $\frac{8/3}{m - 8/3}$ Mole Hydrat auskristallisieren, was einer Wärmetönung von $-\frac{8/3}{m - 8/3}\frac{\partial q}{\partial h}$ entspricht. Die Summe dieser drei Wärmetönungen ist gleich der Wärmetönung des der obigen Gleichung entsprechenden Prozesses. Da nach Thomsen[2]) die Hydratationswärme H des Kadmiumsulfats mit $8/3\, H_2O$ gleich 8080 kal. zu setzen ist, und wir für $\frac{\partial Q_i}{\partial m}$ und $\frac{\partial q}{\partial h}$ $+162·8$, bzw. -967 kal. gefunden haben, so beträgt die Summe der drei Wärmetönungen:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **34**, 62 u. 612 (1900).

[2]) Loc. cit. (vgl. S. 244).

$$H - {}^8/_3 \frac{\partial Q_i}{\partial m} - \frac{{}^8/_3}{m - {}^8/_3} \frac{\partial q}{\partial h}$$

$$8080 - 434{\cdot}7 + 206{\cdot}6 = + 7852 \text{ kal.}$$

Schliesslich haben wir noch die Wärmetönung Q_A der Amalgambildung aus Kadmium und Quecksilber, die von Cohen[1]) auf elektrischem Wege bestimmt ist, von der Summe der bisher bestimmten Wärmetönungen in Abzug zu bringen. Der Ausdruck dafür $E - T\frac{dE}{dT}$ ist nach Cohen bei 18° zu setzen $= 0{\cdot}0515 + 291 . 0{\cdot}000233$ und ist, um ihn in Kalorien zu erhalten, noch mit 46105 zu multiplizieren. Daraus ergibt sich:

$$Q_A = + 5551 \text{ kal.}$$

Die Summe aller dieser Wärmetönungen ist gleich U, der Gesamtwärmetönung des Elements:

$$U = + 44900 + 7852 - 5551 \text{ kal.} = + \mathbf{47201} \text{ kal.}$$

Um den Ausdruck $A\left(E - T\frac{dE}{dT}\right)$ für die gesamte Wärmetönung des Elements zu berechnen, haben wir zwei Formeln für die E. K. des Westonschen Elements: 1. die von Jaeger und Wachsmuth:

$$E_t = E_{20} - 0{\cdot}000038\,(t - 20^0) - 0{\cdot}00000065\,(t - 20^0)^2,$$

und 2. die von Wolff:

$$E_t = E_{20} - 0{\cdot}0000406\,(t - 20^0) - 0{\cdot}00000095\,(t - 20)^2 + 0{\cdot}00000001\,(t - 20)^3,$$

die wir beide zur Berechnung von U benutzen wollen.

Für E_{20} nehmen wir den in allen neuern Bestimmungen übereinstimmend gefundenen Wert von 1·01830 Volt.

Nach Formel (1) erhalten wir für $E - T\frac{dE}{dT}$ bei 18°:

$$1{\cdot}018374 + 0{\cdot}010301 = 1{\cdot}028675 \text{ Volt,}$$

also:

$$U = \mathbf{47427} \text{ kal.}$$

In Anbetracht der Unsicherheit, die der thermochemischen Bestimmung der Gesamtwärmetönung anhaftet, bei der die Werte für die Wärmetönungen der beiden Hauptreaktionen obenein von verschiedenen Autoren herrühren, ist die Übereinstimmung der beiden Werte 47201 und 47427 eine überraschend gute zu nennen.

Formel (2) ergibt folgendes Resultat:

$$1{\cdot}018377 + 0{\cdot}010738 = 1{\cdot}029115 \text{ Volt,}$$

---

[1]) Loc. cit. (vorige Seite).

was einer Wärmetönung von $U = \mathbf{47447}$ kal. entspricht, ein Wert, der praktisch mit dem aus Formel (1) abgeleiteten übereinstimmt.

Um festzustellen, wie die Übereinstimmung der auf thermochemischem und elektrischem Wege ermittelten chemischen Energie bei andern Temperaturen als bei 18° ist, muss man den Temperaturkoeffizienten auf beiden Wegen berechnen.

Thermochemisch ergibt sich der Temperaturkoeffizient bekanntlich aus der Differenz der spezifischen Wärmen vor und nach der Reaktion. Wir können ihn daher unter Benutzung der vorher gefundenen Temperaturkoeffizienten, wie folgt, berechnen. Betrachten wir zunächst die Reaktion:

$$Cd + Hg_2SO_4 + {}^8/_3 H_2O = 2Hg + CdSO_4,\ {}^8/_3 H_2O,$$

so haben wir unter Berücksichtigung, dass die spezifischen Wärmen und Molekulargewichte die folgenden sind:

Substanz	spez. Wärme	Mol.-Gewicht	Mol.-Wärme
Cd	0·05496	112·40	$6{\cdot}177_5$
Hg_2SO_4	0·06237	496·1	$30{\cdot}941_5$
${}^8/_3 H_2O$	1·0000	48·04	48·04
$2Hg$	0·03327	400·00	$13{\cdot}308_0$
$CdSO_4,\ {}^8/_3 H_2O$	0·2225	256·51	$57{\cdot}073_5$

für den Temperaturkoeffizienten dieser Reaktion $\left(\frac{dU}{dT}\right)$:

$$+\ 85{\cdot}15_9 - 70{\cdot}38_1 = +\ 14{\cdot}77_8 \text{ kal./Grad.}$$

Hierzu kommen noch die negativ zu nehmenden Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme von ${}^8/_3 H_2O$ und der theoretischen Lösungswärme von $\frac{{}^8/_3}{15{\cdot}17 - {}^8/_3}$ $CdSO_4,\ {}^8/_3 H_2O$, welche gleich sind:

$$-\ 2{\cdot}67\,.\,3{\cdot}30 + \frac{2{\cdot}67}{12{\cdot}5}\cdot 63{\cdot}15 = -\ 8{\cdot}80 + 13{\cdot}47_4 = +\ 4{\cdot}67_4 \text{ kal./Grad.}$$

Der Temperaturkoeffizient der theoretischen Amalgamierungswärme lässt sich aus den vorhandenen Messungen nicht berechnen, so dass in bezug auf diesen Punkt die Berechnung des Temperaturkoeffizienten unsicher bleibt. Unter Vernachlässigung dieser unbekannten Grösse wird der Temperaturkoeffizient der chemischen Energie des Kadmiumelements bei 18° auf thermochemischem Wege ermittelt:

$$\frac{dU}{dT} = +\ 14{\cdot}77_8 + 4{\cdot}67_4 = +\ \mathbf{19{\cdot}45_2} \text{ kal./Grad.}$$

Zur Ermittlung der gleichen Grösse auf elektrischem Wege ergibt sich aus der Helmholtzschen Gleichung:

$$\frac{dU}{dT} = -AT\frac{d^2E}{dT^2}.$$

Für die rechte Seite der Gleichung ergeben sich aus Formel (1) (Jaeger und Wachsmuth) und Formel (2) (Wolff) die Zahlen:

$$1{\cdot}30\,.\,10^{-6}\,.\,291\,.\,4{\cdot}610_3\,.\,10^4 = +\,17{\cdot}44 \text{ kal.}|\text{Grad}, \quad (1)$$

$$2{\cdot}02\,.\,10^{-6}\,.\,291\,.\,4{\cdot}610_3\,.\,10^4 = +\,27{\cdot}10 \quad \text{,,} \quad . \quad (2)$$

Die Übereinstimmung zwischen dem aus der Jaegerschen Formel abgeleiteten Temperaturkoeffizienten und dem thermochemisch ermittelten ist bedeutend besser als die zwischen dem nach der Wolffschen Formel berechneten und den beiden andern.

Man ersieht hieraus, dass auch bei andern Temperaturen als bei 18° die aus thermochemischen Daten und elektrischen Messungen berechneten Werte für die chemische Energie sich in überraschender Übereinstimmung befinden.

Dies Resultat befindet sich in Widerspruch mit der öfters von Cohen[1]) aufgestellten Behauptung, dass die von Jaeger und Wachsmuth, sowie von Wolff aufgestellten Formeln für die Abhängigkeit der E. K. des Kadmiumelements von der Temperatur nicht der Wirklichkeit entsprechen könnten, da das in den Elementen benutzte 12·5 %ige Amalgam unterhalb 14° ein Einphasensystem darstelle, und deshalb die ermittelte Temperaturabhängigkeit eine andere sein müsse, wie wenn es sich um ein bei allen in Betracht kommenden Temperaturen aus zwei Phasen bestehendes Amalgam handle. Gestützt wird diese Ansicht durch die folgende Tabelle, in der er die von ihm aus kalorimetrischen Daten berechnete chemische Energie mit der nach der Jaegerschen Interpolationsformel auf elektrischem Wege ermittelten chemischen Energie bei verschiedenen Temperaturen vergleicht[2]).

Temperatur	Chemische Energie		Diff. %
	kalorimetrisch	elektrisch	
9°	47049	47273	+ 0·48
15	49	369	+ 0·68
18	49	427	+ 0·80
25	49	555	+ 1·08

Hierzu ist zu bemerken:

1. dass Cohen die kalorimetrisch gemessene Energie als von der Temperatur unabhängig annimmt, ist, wie wir gesehen haben, nicht

---

[1]) Cohen und Ginneken, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 437 (1910) und Cohen, Zeitschr. f. Elektrochemie **16**, 720 (1910).

[2]) Cohen, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 75 (1911).

zulässig. Der auf kalorimetrischem Wege ermittelte Temperaturkoeffizient ist nicht zu vernachlässigen und befindet sich sogar in überraschend guter Übereinstimmung mit den auf elektrischem Wege gefundenen;

2. dass die Differenz zwischen kalorimetrisch und elektrisch berechneter chemischer Energie nach meiner Berechnung bei 18° nur 226 statt wie bei Cohen 378 kal. beträgt.

Aber selbst wenn diese letztere Übereinstimmung noch schlechter wäre als bei Cohen, liesse sich daraus nicht die Ungültigkeit der Jaegerschen Formel ableiten, da, wie bereits gesagt, die Berechnung aus kalorimetrischen Daten nicht sehr zuverlässig ist. Von viel grösserer Bedeutung ist, dass der viel sicherer kalorimetrisch zu ermittelnde Temperaturkoeffizient sich in so auffallender Übereinstimmung mit dem elektrisch ermittelten befindet, zumal da es sich bei dem letztern um die zweite Ableitung $\left(\frac{d^2E}{dT^2}\right)$ handelt, welche nur bei sehr exakt bestimmten Formeln Anspruch auf Gültigkeit erheben kann.

Bücherschau.

Handbuch der anorganischen Chemie in vier Bänden, unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen, herausgegeben von R. Abegg † und Fr. Auerbach. Vierter Band, zweite Abteilung: Die Elemente der siebenten Gruppe des periodischen Systems, herausgegeben von Fr. Auerbach. X + 904 Seiten. Leipzig, Verlag S. Hirzel, 1913. Preis geb. M. 28.—.

Der vorliegende Band des wohlbekannten grundlegenden Handbuchs ist der erste, welcher seit dem beklagenswert frühen Tode seines Begründers Abegg herausgegeben worden ist. Er ist von besonderer Wichtigkeit dadurch, dass er die Gruppe der Halogene enthält und somit eine der meist untersuchten und mannigfaltigsten Klassen der Elemente zur Darstellung bringt. Der von Abegg in den Vordergrund gestellte Gesichtspunkt, die moderne Betrachtungsweise der wissenschaftlichen oder allgemeinen Chemie für das Verständnis der Gesamtheit aller Tatsachen der anorganischen Chemie, auch der früher festgestellten, zu verwerten, ist von seinem Redaktionsnachfolger mit erfreulicher Sicherheit und Energie festgehalten und zur Durchführung gebracht worden. Findet man doch beispielsweise überall der Besprechung der Elemente auch noch ein Kapitel über ihre kolloiden Verhältnisse angefügt. Dieses Sonderauftreten eines Kolloidkapitels rührt natürlich von der verhältnismässig grossen Jugend dieses neuen und ungemein schnell und umfassend sich entwickelnden Gebietes her. Aber ebenso wie gegenwärtig z. B. die einfachen und komplexen Ionen der verschiedenen Elemente im laufenden Text behandelt werden, lässt sich die nahe bevorstehende Zeit absehen, wo auch die kolloiden Erscheinungen ebenso wie Schmelzpunkte, Umwandlungsvorgänge, Zersetzungsspannungen usw. einen regelmässigen Bestandteil in der Beschreibung der Elemente und ihrer Verbindungen bilden werden.

So bietet die Durchsicht dieses Werks dem im modernen Denken geschulten Chemiker eine beständige Freude durch die überaus mannigfaltige Vertiefung und gleichzeitige Klärung der chemischen Einzeltatsachen durch ihre Darstellung im Sinne der physikalisch-chemischen Auffassung. Was in den ältern Handbüchern als unzusammenhängender, zum Teil unverständlicher Beobachtungs- und Wissensstoff erschien, tritt hier in regelmässigen und übersichtlichen Zusammenhang mit den analogen Tatsachen anderer Stoffe und Gebiete, und es tritt überall deutlich hervor, wie sehr die charakteristischen Begriffe der neuern Chemie es gestattet, die einzelnen Verhältnisse viel kürzer und gleichzeitig viel bestimmter und inhaltreicher zu kennzeichnen, als das die Beschreibungen der ältern Wissenschaft vermochten.

Auf einen Punkt, der allerdings noch der Zukunft angehört, sei im Zusammenhange mit diesem grundlegenden Werk hingewiesen. Es ist das die bevorstehende Umwandlung der gegenwärtigen erzählenden Darstellung chemischer Einzelheiten in eine durchgängig methodisch und konsequent entwickelte tabellarisch-numerische Darstellung. Die Anzahl und Mannigfaltigkeit der Eigenschaften und Beziehungen der Stoffe ist zwar sehr gross aber doch nicht unerschöpflich und diese lassen sich

bei entsprechender Arbeit in ein vollkommen übersichtliches und einheitliches Schema bringen. Diesem gemäss würde sich der vorhandene Wissensstoff in konzentriertester Gestalt darstellen lassen, wobei gleichzeitig die Lücken unseres Wissens an den unausgefüllten Stellen des grundsätzlich festgelegten Schemas auf das allerdeutlichste zutage treten wird. Natürlich ist eine solche auf die abstrakteste Form gebrachte Darstellung nur brauchbar für den im Gebiet bereits Heimischen, dem es darauf ankommt, das, was er wissen will, mit dem geringsten Zeitaufwaud und in der bestimmtesten Weise zu erfahren. Die erzählende Darstellung bleibt nach wie vor bestehen für den Zweck der Einführung des Jüngers in die Wissenschaft, und hier kann umgekehrt nicht genug an Lebendigkeit der Darstellung und Mannigfaltigkeit der Ausblicke geschehen. Aber gerade das vorliegende Werk hat in erster Linie als Forschungsmittel und nicht als Lehrmittel zu dienen, und das Material, welches es bringt, ist infolgedessen von denen, welche die Zukunft unserer Wissenschaft im Auge haben unter dem eben betonten Gesichtspunkt besonders sorgfältig zu studieren. *W. O.*

Outlines of Theoretical Chemistry by Frederick H. Getman. New-York, John Wiley & Sons; London, Chapman & Hall, 1913. IX + 467 Seiten. Preis $ 3·50.

Dies ist ein Unterrichtsbuch von dem wohlbekannten amerikanisch-englischen Typus, demzufolge ein bestimmt begrenztes und meist einigermassen willkürlich ausgewähltes Wissen dem Studierenden mit Hilfe von Fragen und Rechenbeispielen geläufig gemacht wird. Wie immer in solchen Fällen lässt sich über die Auswahl und Darstellung der einzelnen Kapitel mancherlei sagen, wo der Berichterstatter mit dem Autor nicht übereinstimmt. So darf unter anderem bezweifelt werden, ob die Einführung in die Elektronentheorie, wie sie hier in einem sehr frühen Kapitel gegeben ist, tatsächlich dem vorausgesetzten Standpunkt der Schüler entspricht, zumal eine Anwendung der dort gewonnenen Begriffe in spätern Teilen des Werks nicht in Betracht kommt und der Verfasser insbesondere ausdrücklich, auf einen Bericht über die radioaktiven Erscheinungen verzichtet.

Doch das sind Dinge, die sich bei dem gegenwärtigen geschwinden Entwicklungsgang der Wissenschaft beinahe tagtäglich verschieben und in bezug auf welche man daher den individuellen Bedürfnissen einen sehr weiten Spielraum lassen muss. Eigenschaften, die sich als besonders wertvoll hervorheben liessen, hat der Berichterstatter an dem Büchlein nicht beobachtet. *W. O.*

Über das Gleichgewicht $BaCO_3-H_2O$.

Von

G. Weissenberger.

(Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der K. K. Technischen Hochschule in Wien.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 13.)

Das Gleichgewicht $BaCO_3—H_2O$ ist zuerst von Bineau[1]) gelegentlich seiner Studien über das Calciumcarbonat (1856) untersucht worden. Ein umfangreiches Beobachtungsmaterial liess diesen Forscher bereits deutlich erkennen, dass schon geringe Mengen von Kohlensäure einen beträchtlichen Einfluss auf die erhaltenen Werte auszuüben vermögen. Zudem greifen die Lösungen das Glas der Gefässe an, Bestandteile desselben werden aufgenommen und dadurch veränderte Bedingungen für die Einstellung des Gleichgewichts geschaffen. Bineau sagt über diese Beobachtungen: „De mes expériences ont découlé des nombres qui, sans présenter une extrême discordance, varient bien au delà des limites, que comporte le degré d'exactitude du procédé mis en usage. C'est qu'à l'action qu'a pu exercer le verre sur les liqueurs examinées, est venue s'en joindre une autre, que je ne pensais nullement capable d'influer sur les dissolutions, avant l'époque de mes derniers essais: je veux parler de l'action de l'acide carbonique de l'air . . .“ Aus seinen Versuchsresultaten zieht Bineau den Schluss, dass das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur etwa bei 2.10^{-3} g $BaCO_3$ pro 100 g H_2O liegt. Später (1872) studierte Schloesing[2]) experimentell die Einwirkung der Kohlensäure, indem er die Auflösung von $BaCO_3$ durch CO_2 für verschiedene Partialdrucke von CO_2 untersuchte, und fand bei der Konzentration $CO_2 = 0$ und der Temperatur von 16° den Wert von $1{\cdot}8.10^{-3}$. Die grossen Erfolge der Theorie auf dem Gebiete der elektrolytischen Dissociation brachten es mit sich, dass die chemischen Methoden zur Ermittlung von Konzentrationen in den Hintergrund traten und den Bestimmungen aus der Leitfähigkeit der Lösungen Platz

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 51, 290 (1857).
[2]) Compt. rend. 75, 70 (1872).

machten. Kohlrausch[1]) mass im Jahre 1890 die gesättigte Lösung von $BaCO_3$ bei 18° und leitete aus den gefundenen Zahlen durch Teilung mit dem abgerundeten Reduktionsdivisor 100 den Wert $2{\cdot}4 . 10^{-3}$ ab. Die Berechnung ist nur eine angenäherte, weil über die Beweglichkeit des CO_3''-Ions noch wenig bekannt ist. Gegenüber den direkten Bestimmungen ist diese Zahl grösser. Es stellte sich auch bald heraus, dass bei den Leitfähigkeitsmessungen ein störender Einfluss vorhanden ist, der von der Hydrolyse des Baryumcarbonats herrührt. In wässeriger Lösung ist dieses Salz sehr weitgehend gespalten; Küster[2]) schätzte die Hydrolyse auf 96 %, Bodländer[3]) berechnete sie zu 78·4—84·2 %. Auf Veranlassung Nernsts versuchten Gardner und Gerassimoff[4]) (1904), die Zahlen für die Leitfähigkeit von dem Einfluss der Hydrolyse zu befreien, indem sie die Konzentration der Hydroxylionen durch Zusatz einer bekannten Menge von Alkali erhöhten und dadurch die Spaltung des Carbonats zurückdrängten; von der gemessenen Gesamtleitfähigkeit wurden der dem Zusatz an Lauge und der dem reinen Wasser zukommende Teilbetrag abgezogen. Schon geringe Konzentrationen von $NaOH$ verminderten die Leitfähigkeit des Baryumcarbonats merklich, und das Leitvermögen nahm mit steigenden Zusätzen beständig ab, bis es endlich zwischen 5·5 und $8{\cdot}0 . 10^{-6}$ (k_{18}) stehen blieb. Mit wachsender Konzentration der Lauge nimmt auch die Schwierigkeit der Bestimmung zu, weil die Leitfähigkeit des $BaCO_3$ prozentisch nur mehr einen verschwindenden Teil der Gesamtleitfähigkeit ausmacht, und die Versuchsfehler sehr beträchtlich ins Gewicht fallen. Es erklärt sich daraus, dass die Feststellung des wahren Leitvermögens nur innerhalb obiger Grenzen möglich war. 1907 versuchten Kernot, D'Agostino und Pellegrino[5]), den Wert des Gleichgewichts bei 25° mittels einer neuen, direkten Methode zu finden. Sie bestimmten die Menge Wasser, welche notwendig ist, den gewogenen Bodenkörper gerade verschwinden zu lassen, und berechneten daraus die gesuchte Zahl mit $3{\cdot}5 . 10^{-3}$.

Wenn man diese Angaben vergleicht, zeigt sich, dass den gefundenen Werten noch einige Unsicherheit anhaftet. Besonders für die Benutzung als Unterlage zu weitern Berechnungen machte sich dieser

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 241 (1893).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 161 (1899).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 24 (1900).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 359 (1904).

[5]) Atti della R. Accademia della Scienze fis. e. mat. di Napoli, **13**, Serie 2a, Nr. 15 (1907).

Mangel fühlbar, und daher war eine genauere Feststellung wünschenswert. Es handelt sich zunächst darum, eine geeignete Versuchsanordnung auszuwählen, welche die aufgefundenen Fehlerquellen vermeidet, und von der man erwarten durfte, dass sie eine grössere Annäherung an den richtigen Wert gestatten würde. Die Leitfähigkeitsmethode schied aus den oben angeführten Gründen aus, es kamen also nur direkte Bestimmungsmethoden in Betracht. Für dieselben waren nach dem bereits Bekannten mehrere Forderungen zu stellen. Einerseits musste der Einfluss der Kohlensäure möglichst vollständig ausgeschaltet werden, da alle Autoren und besonders Bineau betonen, dass diese zu Störungen Anlass gibt. Zweitens waren, um die Analysengenauigkeit zu erhöhen, einigermassen grössere Stoffmengen in Untersuchung zu ziehen. Schliesslich sollte, da es sich um Flüssigkeiten mit freien Hydroxylionen handelte, Glas als Gefässmaterial so wenig als möglich in Anwendung kommen, um eine Auflösung von fremden Substanzen, die schon in geringer Menge hinderlich sein konnten, zu vermeiden. Diese Überlegungen führten zu der nachstehend beschriebenen Versuchsanordnung.

Als Material für die Gefässe, mit denen die Flüssigkeit in Berührung kam, diente reines Nickel[1]). Die Kolben hatten gerade Wandungen (nach Erlenmeyer) und fassten etwa 3 Liter. In den Hals waren Kühler aus Nickel eingeschliffen, die ziemlich gut dichteten, Die Kühler konnten gegen gleichfalls eingepasste hohle Nickelstopfen ausgetauscht werden. Sämtliche Gegenstände, Kolben, Kühler und Stopfen. waren aus einem Stück unter Vermeidung einer Lötung gefertigt. Da zu erwarten stand, dass nur geringe Substanzmengen zur Wägung erhalten werden würden, war die Grösse der Kolben so gewählt worden, dass man 2 Liter Flüssigkeit für die Untersuchung zur Verfügung hatte, ohne den Kolben vollständig entleeren zu müssen.

Das destillierte Wasser, welches zur Verwendung kam, entnahm man einem Zinnkühler und bewahrte es in Flaschen aus Nickel oder Berliner Porzellan auf. Durch besondere Versuche überzeugte man sich, dass beim Verdampfen von 5 Litern Wasser kein wägbarer Rückstand blieb. Das Baryumcarbonat war durch Fällung von Baryumchlorid mit Ammoncarbonat erhalten worden. Die Ausgangsmaterialien bildeten reinste Analysenpräparate von Kahlbaum; das Chlorid wurde noch zweimal umkristallisiert und mit einem ganz geringen Überschuss des Carbonats in grosser Verdünnung unter beständigem Umrühren gefällt. Den Niederschlag befreite man zunächst von der Mutterlauge, wusch ihn lange mit reinem Wasser und laugte ihn zur völligen Entfernung

[1]) Aus der Kruppschen Metallwarenfabrik Berndorf, N.-Ö.

löslicher Anteile unter häufiger Erneuerung des Wassers in einem Kolben aus Jenaer Glas mehrere Tage lang aus. Schliesslich wurde er getrocknet und aufbewahrt. Durch diese Art der Herstellung wurde die Okklusion löslicher Salze verhindert. Die Bereitung des Präparats erfolgte im März des vergangenen Jahres. Da die Inangriffnahme der Untersuchung aus äussern Gründen verschoben werden musste, war bis zu seiner Verwendung mehr als ein halbes Jahr vergangen. Man kann nun annehmen, dass in dieser Zeit die Umwandlung von etwa noch vorhandenen kleinen Körnern in grosse vollständig vor sich gegangen ist, und das Präparat demnach Teilchen geringer Korngrösse, welche die Löslichkeit beeinflussen konnten[1]), nicht enthalten hat.

Die vorbereiteten Kolben beschickte man zunächst mit etwa 0·5 g Baryumcarbonat und $2\frac{1}{2}$ Litern Wasser und setzte den Nickelkühler auf. Am obern Ende des Kühlers war mittels eines kleinen Kautschukstopfens und eines Glasrohrs eine Waschflasche mit starker Lauge angeschlossen, um den Zutritt von Kohlensäure zu verhindern. Die Flüssigkeit wurde nun erhitzt und einige Zeit im Sieden belassen. Nachher liess man bis zu einer Temperatur erkalten, die noch oberhalb der des Thermostaten lag, tauschte rasch den Kühler gegen einen Nickelstopfen aus und setzte den Kolben in das Wasserbad ein, welches durch Rührwerk und Thermoregulator auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Hier erfolgte völlige Abkühlung des Kolbeninhalts. Infolge des hohen spezifischen Gewichts setzt sich der Niederschlag schnell zu Boden. Nach einiger Zeit, wenn man annehmen durfte, dass dies geschehen sei, wurde der Bodenkörper durch schwenkende Bewegung des Kolbens an den Rand des Bodens befördert und der Kolben nunmehr in schiefer Stellung einige Stunden im Thermostaten belassen. Es hatte dies den Zweck, beim Filtrieren die Berührung des Bodenkörpers mit der Luft zu verhindern. Im Kolben setzte sich der Niederschlag vollkommen ab, und die darüber stehende Flüssigkeit war klar; sie hätte ohne weiteres abgehebert werden können, das Filtrieren war nur eine Vorsichtsmassregel. Um diese Operation möglichst rasch durchführen zu können, wurde die Flüssigkeit über ein Porzellansieb abgesaugt. Zur Aufnahme der klaren Lösung diente ein Glaskolben, an welchem eine 2 Liter-Marke für die betreffende Temperatur vorher angebracht worden war. Der Kolben stand in einem Wasserbad, dessen Temperatur um einige Grade höher war als die der zu messenden Flüssigkeit, so dass eine Übersättigung und Ausscheidung nicht eintreten konnte; auch das Porzellansieb war vorgewärmt. Der Nickelkolben wurde nun unter Beibe-

[1]) Vgl. W. Böttger, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 534 (1903).

haltung seiner Lage dem Thermostaten entnommen, der Stopfen entfernt und die klare Flüssigkeit vorsichtig abgegossen. Nach der Entnahme von 2000 ccm blieben noch immer 500 ccm in dem Kolben zurück, der Bodenkörper war also beständig bedeckt und dadurch gegen den Zutritt der Luftkohlensäure geschützt. Glas liess sich wegen des Abmessens nicht ganz vermeiden, doch war in der kurzen Zeit und bei der niedrigen Temperatur keine Einwirkung zu befürchten. Der Glaskolben wurde nun aus dem Wasserbad entfernt und sein Inhalt in einen Nickelkolben entleert, der entweder in den Thermostaten eingesetzt oder mit destilliertem Wasser beschickt war, um, wie oben, der Ausfällung vorzubeugen. Das Eindampfen erfolgte anfänglich in tarierten Platinschalen und die Wägung als Bariumcarbonat unmittelbar nach dem Trocknen. Doch stellte sich heraus, dass während dieser langwierigen Operation offenbar aus den Verbrennungsprodukten der Gasflamme Schwefelsäure aufgenommen wird, und der Rückstand Baryumsulfat enthält. Daher wurden die Bestimmungen später durch Auflösen und Fällen als Baryumsulfat durchgeführt.

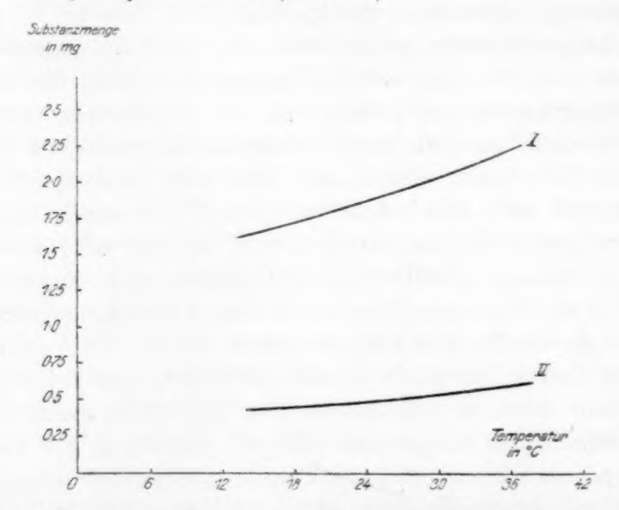
Die ersten Versuche gaben Werte, die jene der andern Autoren übertrafen, doch konnte gleichzeitig festgestellt werden, dass die Dichtigkeit der Apparatur mangelhaft war. Es wurden nun verschiedene Mittel angewandt, um einen bessern Abschluss zu erzielen, die erhaltenen Werte fielen zusehends, blieben aber noch nicht konstant, offenbar weil die Flüssigkeit nach dem Abnehmen vom Kühler wieder Kohlensäure aufnehmen konnte. Es ging daraus hervor, dass das untersuchte Gleichgewicht gegen den Einfluss der Kohlensäure ganz ausserordentlich empfindlich sei, und jeder Zutritt von Luft vermieden werden müsse. Um dieser Forderung Rechnung zu tragen, wurden die Versuche nunmehr von Anfang bis zu Ende unter gänzlichem Ausschluss der Luft durchgeführt. Über den Kolbenhals und den Kühleransatz wurde ein weiter Schlauch aus Paragummi gezogen, beiderseits mit Draht verbunden und die Ränder mit Leim überzogen, dem eine geringe Menge Glycerin zugesetzt worden war. Mit der gleichen Masse dichtete man sämtliche Verbindungsstellen der Apparatur. Vor die Waschflasche mit Lauge wurde noch ein Turm mit Natronkalk zu gründlichen Reinigung der rückströmenden Luft geschaltet. Zwischen der Waschflasche und dem Kühler brachte man einen Quetschhahn an. Wenn der Apparat beschickt und völlig geschlossen war, wurde zum Kochen erhitzt, nach 2—3 Stunden abkühlen gelassen, hernach der Quetschhahn geschlossen und der Kolben samt dem Kühler in der beschriebenen Weise in den Thermostaten eingesetzt. Nach vollendetem Temperaturausgleich erfolgte

die Öffnung des Apparats und unter den angegebenen Umständen die Entnahme von 2 Litern Lösung, sowie das Eindampfen. Die nunmehr erhaltenen Werte zeigten innerhalb der Versuchsfehlergrenzen (etwa 2 %) eine sehr befriedigende Konstanz. Im folgenden sind die Mittelwerte aus den gewonnenen Resultaten zusammengestellt:

Tabelle 1.

Temperatur	Gleichgewichtswert
13°	$1{\cdot}62 \,.\, 10^{-3}$
18	1·72 „
22	1·83 „
27	1·96 „
33	2·14 „
37	2·28 „

Die Werte ordnen sich mit guter Annäherung einem Kurvenbild ein, das den Verlauf der Löslichkeit mit der Temperatur unter dem Einfluss der Hydrolyse darstellt (Kurve I).



Aus den Zahlen erklärt sich leicht die Empfindlichkeit des Gleichgewichts der Kohlensäure gegenüber. Schon $9 \,.\, 10^{-3}$ g genügen, um die Menge des Baryumcarbonats in $2^1/_2$ Litern der Lösung bei 14° zu verdoppeln. Reine Luft enthält nun ungefähr 0·03 % dieses Gases, in Städten etwas mehr, etwa 0·05 %. Obige Menge entspricht 4·5 ccm. 1 Liter Luft enthält demnach genug Kohlensäure, um die Werte bei obiger Anordnung um mehr als 10 % zu erhöhen. An den Versuchen liess sich noch eine andere Bemerkung machen. Je kürzer das Kochen

andauerte, desto höher lagen die Resultate, d. h. die Löslichkeit nahm mit der Zeit ab. Dies liess sich offenbar so deuten, dass Kohlensäure im Apparat vorhanden war, die zuerst entfernt, bzw. von der Lauge absorbiert werden musste. Man brachte daher, um die Zeitdauer möglichst abzukürzen, frisch ausgekochtes Wasser in den Kolben. Die Kohlensäure, welche in der den Apparat erfüllenden Luft vorhanden war, musste durch Diffusion zu den Absorptionsgefässen gelangen und vollkommen aufgenommen werden. Es zeigte sich aber bei den Versuchen, das Gleichgewicht von der andern Seite her zu erreichen, dass durch blosse Diffusion nicht alle Kohlensäure entfernt werden konnte. Immer blieb noch ein Teil zurück, der erst beim Kochen entwich. Da das Wasser ausgekocht und die Luft des Apparats durch langes Stehenlassen über Lauge frei von Kohlensäure war, konnte als Quelle derselben beim Kochen nur mehr das Präparat in Betracht kommen. Es wurde genau untersucht, doch liess sich ein Überschuss von CO_2 analytisch nicht nachweisen; dagegen ergab sich ein Wassergehalt von 0·30 %. Aus den Versuchen von Schloesing geht hervor, dass bei Gegenwart von Wasser und Kohlensäure sich immer Bicarbonat aus dem Carbonat bildet, und zwar in solcher Menge, dass zwischen dem Bicarbonat der gelösten und der gasförmig vorhandenen Kohlensäure Gleichgewicht besteht. Die Menge des Bicarbonats ist also dem Partialdruck der Kohlensäure proportional. Aus der von Schloesing gefundenen und von van 't Hoff modifizierten Beziehung lässt sich die Löslichkeitsvermehrung rechnen. Es ist:

$$C^i_{Ba(HCO_3)_2} = K \, . \, C_{CO_2},$$

wobei i für sehr verdünnte Lösungen sich dem Wert 3 nähert, in Lösungen mit endlicher Konzentration aber kleiner ist, d. h. die relative Menge des Bicarbonats steigt bei Erhöhung der Konzentration. Nehmen wir Tension der Kohlensäure in der Luft mit 0·000504 Atm. an[1]), so ergibt sich für 1 g Substanz mit Bezug auf die gefundene Wassermenge ein Gehalt an Bicarbonat von etwa $3 \, . \, 10^{-7}$ g. Diese Menge wäre nun allerdings zu klein, um merkliche Wirkungen auszuüben, doch ist zu bedenken, dass die besprochenen Beziehungen für einen Überschuss des Lösungsmittels gegenüber dem Bodenkörper gelten. Im vorliegenden Falle handelt es sich aber um Flüssigkeitshäutchen, welche den Teilchen der festen Substanz anhaften, und es ist möglich, dass unter diesen Umständen Oberflächenkräfte ins Spiel treten, und die adsorbierte Kohlensäure ein Vielfaches jener berechneten Menge ausmacht. Dem

[1]) Aus den Versuchen von Schloesing, l. c.

analytischen Nachweis entzieht sich diese Grösse, weil sie prozentisch gegen die Kohlensäure des Präparats nur einen sehr kleinen Betrag ausmacht. Um die anhaftende Feuchtigkeit auszutreiben, wurde das Präparat scharf getrocknet und nun mit ausgekochtem Wasser in den Kolben eingebracht. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte (zur Absorption der Luftkohlensäure) und kurzem Aufkochen ergab sich für 22° der Wert $1{\cdot}86 . 10^{-3}$, der mit dem Mittelwert aus den andern Versuchen gut übereinstimmt.

Die Bemühungen, das Gleichgewicht durch Auflösen in der Kälte in der entgegengesetzten Richtung zu erreichen, hatten erst Erfolg, als das getrocknete Präparat in Anwendung kam; immerhin dauerte die Einstellung mehrere Tage, da die völlige Entfernung der Kohlensäure durch Absorption in der Kälte offenbar lange Zeit in Anspruch nimmt. Ausserdem ist eine ausreichende Bewegung der grossen Kolben schwer durchzuführen.

Aus den Versuchsergebnissen erklären sich die Abweichungen in den Bestimmungen früherer Autoren. Bineaus Resultate wurden ausser von der Luftkohlensäure auch noch von dem Glas beeinflusst, das überdies zu jener Zeit noch nicht in der Güte zur Verfügung stand wie heute. Die Genauigkeit der Leitfähigkeitszahlen wird durch die Hydrolyse beeinträchtigt. Der grosse Wert von Kennot, D'Agostino und Pellegrino erklärt sich daraus, dass in dem untern Kolben bei ihrer Versuchsanordnung eine grosse Luftmenge enthalten ist, deren Kohlensäure zur Wirkung kommt. Am nächsten trifft die Bestimmung Schloesings zu.

Die Gleichgewichtskurve steigt anfangs langsam, später schneller, mit einer Zunahme von 1·2—1.6 % pro Grad Temperaturdifferenz. Es überdecken sich hier zwei Vorgänge, einerseits das normale Ansteigen der Löslichkeit mit der Temperatur, andererseits die Zunahme der hydrolytischen Spaltung und die dadurch bedingte Vermehrung der gelösten Substanz. Die Kurve gibt demnach die „scheinbare" Löslichkeit des Baryumcarbonats wieder, welche dadurch bedingt ist, dass in der Lösung eine chemische Reaktion vor sich geht:

$$H^{\cdot} + CO_3'' = HCO_3'.$$

Das Produkt $Ba^{\cdot\cdot} . CO_3''$ wird durch diese Reaktion verkleinert; es muss also, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, neues Carbonat in Lösung gehen, d. h. die Löslichkeit des Baryumcarbonats erscheint erhöht. Um die „wahre" Löslichkeit, unbeeinflusst von der Hydrolyse, zu bestimmen, ist es daher notwendig, diese Reaktion zurückzudrängen,

also die Konzentration der Wasserstoffionen zu vermindern, bzw. die der Hydroxylionen zu erhöhen. Dies geschah durch Einbringung von Natriumhydroxyd aus Natrium.

Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgte unter diesen neuen Bedingungen ziemlich rasch, und zwar gleich gut von beiden Seiten her. Zur Bestimmung des Baryums löste man den Rückstand in Salzsäure und fällte mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure.

Schon geringe Zusätze von $NaOH$ zur Lösung bewirkten einen erheblichen Rückgang des Gleichgewichtswerts. Die Konzentration wurde allmählich erhöht, bis wieder ein leichtes Ansteigen der Löslichkeit zu bemerken war. Das Minimum der Löslichkeit trat bei einer Konzentration von etwa $1{\cdot}25 \,.\, 10^{-5}$ auf, die weiterhin eingehalten wurde. Es kommt durch Überlagerung zweier Prozesse zustande, der Zurückdrängung der Hydrolyse und der dadurch bedingten Löslichkeitsverminderung und der Löslichkeitszunahme infolge der Anwesenheit des zweiten Elektrolyten. Über beide Grössen kann die Rechnung Aufschluss geben. Das Produkt der $H^{\cdot}$- und der OH'-Ionen muss konstant sein. Für das Hydrolysengleichgewicht besteht die Gleichung:

$$HCO_3' = H^{\cdot} + CO_3''.$$

Bei der Konzentration $1{\cdot}25 \,.\, 10^{-5}$ beträgt die Dissociation des Natriumhydroxyds 0·94, demnach die Ionenkonzentration $1{\cdot}18 \,.\, 10^{-5}$. Das Produkt $H^{\cdot} . OH'$ vor dem Zusatz der Lauge ist, wenn c_0 die Konzentration von HCO_3' in Grammäquivalenten pro ccm und α den zugehörigen Dissociationsgrad bezeichnen:

$$\alpha \,.\, c_0 \,.\, OH' = k.$$

Die Konzentration der OH'-Ionen muss nahezu gleich der der HCO_3'-Ionen sein[1]), demnach:

$$\alpha . c_0^2 = k.$$

Nach dem Zusatz enthält die Lösung $c\,HCO_3'$-Ionen; die Menge der OH'-Ionen beträgt $c + \eta$. Es besteht nun, wenn die Dissociation von HCO_3' sich nicht beträchtlich verändert[2]), die Gleichung:

$$c_0^2 \alpha = c\,\alpha\,(c + \eta).$$

Daraus folgt:

$$c^2 + \eta\, c - c_0^2 = 0$$

und:

$$c = -\frac{\eta}{2} + \sqrt{\frac{\eta^2}{4} + c_0^2}.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 23 (1900).

[2]) Eine Überschlagsrechnung zeigt, dass sie der Hydroxylionenkonzentration proportional ist, was das Endresultat noch verkleinert.

c_0 ist nach Bodländer[1] $7{\cdot}37 \,.\, 10^{-8}$, daher:

$$c = -\frac{1{\cdot}18 \,.\, 10^{-5}}{2} + \sqrt{\frac{(1{\cdot}18 \,.\, 10^{-5})^2}{4} + (7{\cdot}37 \,.\, 10^{-8})^2} = 4{\cdot}31 \,.\, 10^{-10},$$

d. i. 0·5 % vom ursprünglichen Wert, eine Grösse, die vernachlässigt werden kann.

Die Zunahme der Löslichkeit lässt sich aus der Formel von Noyes[2]) berechnen, da man ohne grossen Fehler annehmen kann, dass bei der betrachteten weitgehenden Verdünnung alle entstehenden Ionenkombinationen in ungefähr gleicher Weise gespalten sind.

$$z = m_0 a_0 \frac{1 - a'}{a'}.$$

m_0 = wahre Löslichkeit von $BaCO_3$,
a_0 = zugehöriger Dissociationsgrad,
a' = Dissociationsgrad von $NaOH$,

a_0 ist, wie aus dem Folgenden ersichtlich, 0·99, a' beträgt 0·94. Wir erhalten daher:

$$z = m_0 \,.\, 0{\cdot}99 \cdot \frac{1 - 0{\cdot}94}{0{\cdot}94} = m_0 \,.\, 0{\cdot}063,$$

also eine Zunahme um 6 %. Eine dieser Zunahme entsprechende Korrektur ist an den Zahlen vorgenommen worden. Die erhaltenen Werte finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 2.

Temperatur	Gleichgewichtswert
14°	$4{\cdot}32 \,.\, 10^{-4}$
18	4·57 „
23	4·89 „
27	5·22 „
32	5·69 „
38	6·27 „

Die zugehörige Kurve ist in der Figur mit II bezeichnet; sie steigt beinahe linear an. Für die Zunahme pro Grad Temperaturerhöhung ergibt sich etwa 1·4 %.

Die Genauigkeit der erhaltenen Endresultate kann auf 1—2 % geschätzt werden.

Aus den Zahlen für die wahre Löslichkeit lässt sich das Leitvermögen der Lösungen ableiten. Wenn man die Konzentration η in Gramm-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 23 (1900).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 241 (1890).

äquivalenten pro ccm ausdrückt und mit Λ die Summe der Ionenbeweglichkeiten bezeichnet, ist:

$$\varkappa = \Lambda \eta .$$

Da aber:

$$\eta = \frac{2c}{100 M}$$

(c = Gleichgewichtswert, M = Molekulargewicht) ist, folgt:

$$\varkappa = \frac{2c\Lambda}{100 M}.$$

Bei einem Körper von so geringer Löslichkeit wie das Baryumcarbonat kann man ohne grossen Fehler vollständige Dissociation annehmen und für Λ die Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung einsetzen. Die Beweglichkeit des $Ba^{\cdot\cdot}$-Ions ist nach Kohlrausch[1]) 55·5, für das CO_3''-Ion schätzt Böttger[2]) 60. Man erhält also angenähert:

$$\varkappa_{18} = \frac{2 . 4{\cdot}57 . 10^{-4} . 115{\cdot}5}{100 . 197{\cdot}37} = 5{\cdot}4 . 10^{-6},$$

eine Zahl, die in bemerkenswerter Übereinstimmung mit der steht, welche Gardner und Gerassimoff durch graphische Extrapolation für das wahre Leitvermögen aus ihren Versuchen abgeleitet haben ($6{\cdot}0 . 10^{-6}$).

Eine weitere Beziehung ist von Nernst[3]) theoretisch entwickelt worden. Für die Auflösung eines Elektrolyten in Wasser gilt die Gleichung der Dissociationsisotherme. Bezeichnet m die Löslichkeit in reinem Wasser und α den zugehörigen Dissociationsgrad, so ist bei einem binären Elektrolyten:

$$k_1 m (1 - \alpha) = (m\alpha)^2.$$

Kommt ein Elektrolyt mit gleichem Ion in die Lösung, so besteht die Gleichung:

$$k_1 m' (1 - \alpha') = m'\alpha' (m'\alpha' + x),$$

worin m' und α' die entsprechenden veränderten Grössen, x die Konzentration der freien Ionen des zweiten Elektrolyten bedeuten. Bei Gegenwart des ersten Elektrolyten als Bodenkörper folgt aus der konstanten Löslichkeit des nicht dissociierten Anteils:

$$(m\alpha)^2 = m'\alpha' (m'\alpha' + x).$$

Eine ähnliche Betrachtung für den zweiten Elektrolyten ergibt:

$$k_2 n (1 - \beta) = (n\beta)^2,$$

---

[1]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1904, 1215.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 46, 521 (1903).
[3]) Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 573.

wenn n die Löslichkeit in reinem Wasser und β den Dissociationsgrad bezeichnen. Auf Zufügung des ersten Elektrolyten beträgt die Löslichkeit n', der Dissociationsgrad β'; die Konzentration der freien Ionen des letztern sei y. Wir bekommen so:

$$(n\beta)^2 = n'\beta'(n'\beta' + y).$$

Durch Division erhält man:

$$\frac{(m\alpha)^2}{(n\beta)^2} = \frac{m'\alpha'(m'\alpha' + x)}{n'\beta'(n'\beta' + y)}.$$

Die rechte Seite stellt das Verhältnis der Produkte der zusammengehörigen Ionen vor, wenn beide Substanzen als Bodenkörper vorhanden sind. Aus den Messungen, die Guldberg und Waage[1]) durchgeführt haben, ergibt sich dieser Quotient für die gemeinsame Anwesenheit von $BaCO_3$ und $BaSO_4$ im Mittel mit 4·0. Bedeutet m die Löslichkeit von $BaCO_3$ und n die des $BaSO_4$, so muss auch:

$$\frac{(m\alpha)^2}{(n\beta)^2} = 4{\cdot}0$$

sein. Da $BaCO_3$ und $BaSO_4$ zweifellos beide sehr weitgehend dissociiert sind, nähern sich α und β der Einheit, und der Ausdruck vereinfacht sich zu:

$$\frac{m^2}{n^2} = 4{\cdot}0,$$

d. h. das Verhältnis der Quadrate der Gesamtkonzentrationen der gesättigten Lösungen von $BaCO_3$ und $BaSO_4$ muss 4·0 sein. Die Löslichkeit von $BaSO_4$ ist von Kohlrausch[2]) mit grosser Genauigkeit bestimmt worden; aus den im vorstehenden ermittelten Zahlen lässt sich daher das Verhältnis berechnen. Die folgende Tabelle zeigt die Konstanz der Quotienten, wobei die Zahlen von Kohlrausch graphisch interpoliert sind:

Tabelle 3.

t	m^2	n^2	$\frac{m^2}{n^2}$
14°	18·7	4·44	4·20
18	20·9	5·24	3·98
23	23·9	6·20	3·85
27	27·2	6·97	3·91
32	32·4	8·06	4·02
38	39·3	9·67	4·07

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **19**, 69 (1879).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 241 (1893).

Wegen: $k_1 m(1-\alpha) = (m\alpha)^2$

und: $k_2 n(1-\beta) = (n\beta)^2$

folgt:
$$\frac{k_1 m(1-\alpha)}{k_2 n(1-\beta)} = 4\cdot0.$$

Da $BaSO_4$ und $BaCO_3$ verwandte Salze in nahezu gleicher Konzentration sind, darf man in erster Annäherung $k_1 = k_2$ setzen und erhält:
$$\frac{m(1-\alpha)}{n(1-\beta)} = 4\cdot0.$$

Nun ist aber:
$$\frac{m}{n} = 2,$$

und daher:
$$\frac{1-\alpha}{1-\beta} = 2,$$

oder:
$$\alpha = 2\beta - 1.$$

β ergibt sich aus Leitfähigkeitsmessungen bei 18° mit 0·995 und daraus:
$$\alpha = 2 \,.\, 0\cdot995 - 1 = 0\cdot990.$$

Wie Bodländer[1]) gezeigt hat, gilt für alle Erdalkalicarbonate die Gleichung:
$$HCO_3' = 12\cdot69 \,.\, \sqrt[3]{k_1 \,.\, CO_2},$$
in welcher k_1 das Löslichkeitsprodukt des Carbonats ist. Aus den Versuchen von Schloesing[2]) hat sich dieser Wert bei 16° zu $19\cdot30 \,.\, 10^{-10}$ berechnen lassen; aus den vorliegenden direkten Bestimmungen ergibt sich dieses Produkt zu:
$$Ba^{\cdot\cdot} \,.\, CO_3'' = BaCO_3^{\,2} \,.\, \alpha^2 = (4\cdot45 \,.\, 10^{-5})^2 \,.\, 0\cdot99^2 = 19\cdot41 \,.\, 10^{-10},$$
in vorzüglicher Übereinstimmung mit obigem, auf ganz anderem Wege hergeleiteten Resultat.

Aus den Löslichkeitsdaten lässt sich auch die Lösungswärme ableiten[3]). Sind c_1 und c_2 die in Gleichgewichtsprozenten ausgedrückten Mengen von $BaCO_3$ bei den Temperaturen T_1 und T_1, so ergibt sich die Beziehung:
$$\ln c_1 - \ln c_2 = \frac{U}{2R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$
oder bei Benutzung gewöhnlicher Logarithmen:
$$U = \frac{2(\lg c_1 - \lg c_2) R \,.\, T_1 \,.\, T_2 \,.\, 4\cdot571}{T_2 - T_1} \text{ kal.}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 23 (1900).
[2]) Compt. rend. **75**, 70 (1872).
[3]) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 684.

Aus den Zahlen: $c_1 = 4{\cdot}57$, $T_1 = 291^{\circ}$,

$c_2 = 4{\cdot}89$, $T_2 = 296^{\circ}$,

folgt:

$$U = \frac{2\,(\lg 4{\cdot}57 - \lg 4{\cdot}89)\,1{\cdot}985 \,.\, 291 \,.\, 296 \,.\, 4{\cdot}571}{296 - 291}\ \text{kal.} = -\,3945\ \text{kal.}$$

Dieser Wert ordnet sich den Zahlen verwandter Verbindungen bezüglich der Gesetzmässigkeiten ein, die sich aus dem Verhältnis der Löslichkeiten ableiten lassen. Seine experimentelle Bestätigung steht noch aus.

Zusammenfassung.

Der Inhalt der vorliegenden Untersuchung lässt sich kurz in folgende Punkte zusammenziehen:

1. Es wurden die bisherigen Bestimmungen des Gleichgewichts $BaCO_3—H_2O$ und die Fehlerquellen der angewandten Methoden besprochen.

2. Eine Versuchsanordnung, welche diese Fehler zu vermeiden gestattet, wurde beschrieben, und damit wurden die Werte der scheinbaren Löslichkeit im Intervall 13—37° bestimmt.

3. Durch Anwendung alkalischer Lösungen liess sich die wahre Löslichkeit von 14—38° ermitteln.

4. Die erhaltenen Zahlen wurden geprüft und die daraus abgeleiteten Folgerungen mit der Theorie und mit den experimentellen Ergebnissen anderer Untersuchungen in Einklang befunden.

Es ist dem Verfasser eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Max Bamberger für die Förderung der Arbeit den wärmsten Dank auszusprechen.

Wien, im April 1914.

Polarimetrische Aviditätsbestimmungen in nichtwässeriger Lösung.

II. Säuren.

Von

E. Rimbach und H. Horsters.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 3. 14.)

In einer frühern Arbeit[1]) waren die Aviditäten einer grössern Anzahl von Basen aus dem Verdrängungsgleichgewicht ermittelt worden, und zwar durch Vergleich mit Cinchonin in alkoholischer Lösung. Die Gleichgewichtskonzentrationen ergaben sich aus den Drehungsänderungen der Reaktionssysteme. Näheres über diese polarimetrische, im Prinzip von Jellet (1875) angegebene Methode und ihre bisherigen Anwendungen siehe a. a. O.

Als notwendige Ergänzung zu dieser frühern Mitteilung folgen nachstehend entsprechende Versuche an Säuren. Es konkurrierten in den Versuchen eine inaktive und eine optisch aktive Säure mit den Konzentrationen S', bzw. S'' um eine zur Neutralisation ungenügende Menge m einer Base, und indem man den im Ruhezustand frei gebliebenen Anteil x der aktiven Säure durch Drehungsmessung bestimmte, erhielt man ohne weiteres die Konstante des Verdrängungsgleichgewichts

$$\frac{x[s''-(m-x)]}{(m-x)(s'-x)} = K. \qquad \text{(I)}$$

Wie bei der ersten Versuchsreihe, sind auch die hier folgenden Messungen in alkoholischer Lösung ausgeführt. In wässeriger Lösung hat bereits Walker[2]) Aviditäten an einigen Säuren nach diesem polarimetrischen Verfahren bestimmt. Andererseits haben Lellmann und Schliemann[3]) Aviditäten von zahlreichen Säuren in einem Alkohol-Wassergemisch ermittelt, jedoch nicht polarimetrisch, sondern photo-

[1]) E. Rimbach und H. Volk, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 385 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 30 (1903).
[3]) Lieb. Ann. **270**, 205 (1892).

metrisch durch Messung der Lichtabsorption. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in den spätern Ausführungen berücksichtigt.

Versuchsordnung.

Die aktiven Säuren.

Die Auswahl hierin ist beschränkt. Eine verwendbare aktive Säure muss einbasisch sein und neben vollständiger chemischer Einheitlichkeit und Unveränderlichkeit eine möglichst hohe und von der Molekulardrehung der entsprechenden Salze möglichst verschiedene Molekulardrehung besitzen. Die Stärke der Säure darf, zur Vermeidung einer zu weitgehenden Verdrängung, von der Stärke der zu vergleichenden inaktiven Säuren nicht zu sehr abweichen. Endlich müssen Säure und ihre in Betracht kommenden Salze in dem nicht wässerigen Medium genügend löslich sein. Als wenigstens einem Teil dieser Anforderungen genügend, wurden zunächst Campholsäure, Camphocarbonsäure, α-Thujaketosäure und Mandelsäure in Betracht gezogen.

Die Campholsäure ($[\alpha]_j$ in Alkohol $= +49{\cdot}8$; $k = 4.10^{-6}$) gewannen wir nach der von O. Wallach für die Darstellung von Fencholsäure angegebenen Methode[1]). Die Reinigung stiess auf grössere Schwierigkeiten, die Differenz in der spezifischen Drehung der freien Säure und ihres Salzes betrug nur $+ 18{\cdot}0^0$.

Die Camphocarbonsäure[2]) erhielten wir aus natürlichem Kampfer nach zwei verschiedenen Verfahren. Die von J. Bredt angegebene Methode, die auf der Anlagerung von Kohlensäure an Kampfer mittels metallischem Natrium beruht, lieferte schlechtere Ausbeuten wie die Arbeitsweise von J. W. Brühl, nach der die Kondensation mit Natriumamid vorgenommen wird. Der Schmelzpunkt des Reaktionsprodukts war stets, auch nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Benzol, nicht über 124—125^0 zu bringen, während in der Literatur der Schmelpunkt der Säure zu 118—119^0, zu 123—124^0, von Brühl zu 127—128^0 angegeben ist. Überdies zeigen die Salze der Camphocarbonsäure in schlecht dissociierenden Medien andere Zusammensetzung wie in gut dissociierenden[3]), so dass das Gleichgewicht nicht eindeutig ist. Auch fand sich die Differenz der spezifischen Drehung von freier Säure und Kaliumsalz in Alkohol zu nur $+ 27^0$.

---

[1]) Lieb. Ann. **369**, 72 (1909); Montgolfier, Ann. Chim. Phys. [5] **14**, 70 (1878).

[2]) J. W. Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1305 (1903); J. Bredt, Lieb. Ann. **366**, 11 (1909).

[3]) Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3632 (1902).

Die α-Thujaketosäure[1]) erschien wegen ihrer hohen spezifischen Drehung sehr geeignet, aber sie liess nach den bis jetzt bekannten Darstellungsmethoden in genügender Reinheit sich nicht gewinnen, wenigstens nicht in grössern Mengen.

So blieb nur noch die aktive Mandelsäure. Sie hat mittlere Stärke ($k = 4{\cdot}3 \,.\, 10^{-4}$), hohe Molekulardrehung (229·8), bedeutenden Drehungsunterschied zwischen Säure und Salzen und günstige Löslichkeitsverhältnisse. Der mit der Darstellung grösserer Mengen reiner Säure verbundene recht beträchtliche Aufwand an Zeit, Mühe und Material konnte hiergegen nicht ins Gewicht fallen.

Für die Ausführung der Spaltung der racemischen Mandelsäure mittels Cinchonin liegen eingehende Vorschriften[2]) vor, nach denen wir arbeiteten. Hierbei ergaben sich einzelne kleine Verbesserungen[3]).

Das Drehungsvermögen des erhaltenen, zu den spätern Versuchen benutzten d-Mandelsäurepräparates war in wässeriger Lösung bei 20°:

Gramme Substanz	Gramme Lösung	d	p	α_D (4 dm)	$[\alpha]_D^{20}$
0·9635	30·1762	1·0060	3·193	20·069°	156·2

Die aus Beobachtungen an reinstem Material abgeleitete Interpolationsformel[4]) fordert für $p = 3{\cdot}19$ allerdings $[\alpha]_D^{20} = 156{\cdot}6$. Aber die Formelwerte wie die obige Messung sind, wie die Fehlerrechnung ergibt, mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0·23 behaftet; die Reinheit der Substanz ist daher unzweifelhaft, auch der gefundene Schmelzpunkt (133·8°) entspricht den frühern Beobachtungen.

Die inaktiven Säuren.

Als Material für die Aviditätsbestimmungen wählten wir Benzoesäure und ihre Oxy-, Chlor-, Brom-, Nitro-, Dinitro- und Aminomonosubstitutionsprodukte, sowie die Toluylsäuren; von jeder Gruppe das Ortho-, Meta- und Paraderivat. Von einer Anzahl anderer Abkömmlinge der Benzoesäure musste im Lauf der Versuche abgesehen werden. Isomere Kresotinsäuren liessen sich nicht in genügender Reinheit erhalten, Jodbenzoesäure und Dioxybenzoesäuren absorbierten bei den polarimetrischen Messungen das Natriumlicht zu sehr.

---

[1]) O. Wallach, Lieb. Ann. **272**, 113 (1892); **275**, 164 (1893); **336**, 266 (1904).

[2]) E. Rimbach, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2385 (1899).

[3]) Näheres hierüber, wie auch hinsichtlich mancher anderer, im folgenden nur angedeuteter experimenteller Einzelheiten, siehe bei Hans Horsters, Inauguraldissertation, Bonn 1913.

[4]) Vgl. E. Rimbach, Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 251 (1899).

Bei allen von Kahlbaum bezogenen Präparaten ermittelten wir Schmelzpunkt und Azidität aufs sorgfältigste; sie erwiesen sich sämtlich als praktisch völlig rein.

Die inaktive Base.

Für die Wahl der inaktiven Base kam hauptsächlich die Alkohollöslichkeit ihrer Salze mit Mandelsäure einerseits wie mit den inaktiven Säuren andererseits in Frage. Die zunächst sich bietenden Alkalien waren ungeeignet. Das Natriumamygdalat ist in hochprozentigem Alkohol schwerlöslich; das Kaliumamygdalat löst sich reichlich, aber es ist unbrauchbar wegen seiner starken Hygroskopizität, die genaue Wägungen sehr erschwert. Auch von einzelnen der inaktiven Säuren erwiesen sich die Natrium- und Kaliumsalze im Äthylalkohol, weniger in Methylalkohol, stärker noch in Aceton, so schwerlöslich, dass dadurch die Gleichgewichtsmessungen sehr eingeschränkt worden wären. Von der Mitteilung der bei den zahlreichen Löslichkeitsbestimmungen erhaltenen Werte sehen wir an dieser Stelle[1]) ab; wir bemerken nur, dass in den untersuchten Fällen die Alkohollöslichkeit von dem löslichsten Alkalisalz der orthosubstituierten Säure zu dem der metasubstituierten und dann weiter zu dem des Paraderivates ständig abfiel.

Bei andern Basen traten gleiche Schwierigkeiten auf wie bei den Alkalien; eine durchaus geeignete Substanz fand sich schliesslich im Piperidin ($k = 0{\cdot}00158$). Die Molekulardrehung seines Amygdalats in alkoholischer ($d = 0{\cdot}80149$) Lösung unterscheidet sich sehr von der der freien Mandelsäure:

	c	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Mandelsäure	1·521	+ 151·1	230
d-mandelsaures Piperidin	2·373	+ 60·5	143

Das durch gegenseitige Absättigung in Acetonlösung dargestellte Salz ist beständig, nicht hygroskopisch, reichlich in Alkohol löslich und schliesst, wie die Stickstoffbestimmung zeigte, kein Kristallaceton ein. So wurde denn die Hauptmenge der Mandelsäure in die Piperidinverbindung übergeführt. Die Piperidinsalze einiger der inaktiven Säuren gewann man auf analoge Weise.

Die Lösungsmittel.

Von den bei den Vorversuchen berücksichtigten Lösungsmitteln Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton haben wir zu den Aviditäts-

[1]) Siehe H. Horsters a. a. O.

messungen nur Äthylalkohol benutzt. Aceton verbot sich wegen der zu geringen Lösungsfähigkeit für die in Frage kommenden Salze, und da nach frühern Erfahrungen[1]) die Aviditäten von Basen in Methylalkohol von denen in Äthylalkohol sich nicht wesentlich unterscheiden, so war das gleiche auch wohl bei den Säuren zu erwarten.

Reiner Alkohol wurde über Ätzkalk destilliert, das erhaltene Präparat (Siedepunkt 78°, $d_{15\cdot56^0} = 0\cdot79504$, $^0/_0$ Vol. 99·77) auf ca. 98$^0/_0$ verdünnt und in gut verschlossenen, 50 ccm haltenden Fläschchen aufbewahrt. So blieb Wasseranziehung und damit Drehungsbeeinflussung auf ein Minimum beschränkt.

Alkohol	zu Beginn	im Laufe	am Ende der Versuche
$d\ \frac{15\cdot56}{15\cdot56}$	0·8032	0·8032	0·8038
$^0/_0$ vol.	98·09	98·09	97·96

Die Bestimmungen sind mit einem ca. 50 ccm fassenden Sprengelschen Pyknometer ausgeführt.

Noch war zu prüfen, ob unter den Bedingungen der spätern Versuche in den alkoholischen Säurelösungen eine messbare, Gleichgewichtslage und Drehung verschiebende Veresterung einträte. Die entsprechenden Versuche, ohne und mit Piperidinzusatz ausgeführt, letzteres um eine etwaige katalytische Wirkung der in den Gleichgewichtssystemen vorhandenen Piperidinsalze aufzufinden, ergaben aber, dass selbst bei den stärksten der in Betracht kommenden Säuren eine Esterbildung erst nach vier Stunden gerade merklich wird. Da bei den spätern Beobachtungen bis zur Beendigung der Drehungsmessung Säuren und Alkohol höchstens anderthalb Stunden aufeinander einwirkten, so entfällt dieses Bedenken.

Die polarimetrischen Messungen.

Die bereits früher[2]) beschriebene Anordnung der Drehungsmessungen lieferte den Ablenkungswinkel im 4 dm Rohr bis auf $\pm 0\cdot01^0$; die in den spätern Tafeln angegebenen Werte für die Eindezimeterschicht sind daher mit nur einer Unsicherheit von $2\cdot5 . 10^{-3}$ behaftet. Eine solche Genauigkeit hat natürlich nur Wert bei gleichzeitiger entsprechend sicherer Festlegung der Anfangskonzentrationen. Durch Einhalten der Temperaturkonstanz auf $\pm 0\cdot02^0$ bei der Herstellung der alkoholischen Lösungen und weitere besondere experimentelle Massnahmen[3]) liess sich

[1]) Rimbach u. Volk, a. a. O. 406.
[2]) Rimbach u. Volk, a. a. O. 391.
[3]) H. Horsters, a. a. O.

die Unsicherheit der Molkonzentrationen auf durchschnittlich $2 \cdot 10^{-5}$ herabdrücken. Die von einer bestimmten Masse aktiver Substanz hervorgerufene Drehung ändert sich nach den Erfahrungen der Polarimetrie mit der Verdünnung und mit der Anwesenheit fremder aktiver wie inaktiver Substanzen. So war denn weiter, zur entsprechenden Korrektion des an den Gleichgewichtssystemen unmittelbar abgelesenen Drehungswinkels, die Höhe dieser verschiedenen Beeinflussungen experimentell zu ermitteln.

Einfluss der Konzentration. Die Änderung der Drehung mit der Konzentration ist bei den in Betracht kommenden Substanzen in 98%igem Alkohol nicht sehr gross, aber immerhin merklich.

d-Mandelsäure

Nr.	In 100 ccm Gramme c	In 100 ccm Mole m	α für 4 dm	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20} = [\alpha]_D \cdot M \cdot 10^{-2}$
1	1·5210	0·01000	9·194°	151·12°	229·85°
2	0·7605	0·00500	4·594°	151·02°	229·70°

d-mandelsaures Piperidin

Nr.	In 100 ccm Gramme c	In 100 ccm Mole m	α für 4 dm	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20} = [\alpha]_D \cdot M \cdot 10^{-2}$
1	2·3730	0·010000	5·743°	60·50°	143·58°
2	1·5820	0·006667	3·799°	60·33°	143·18°
3	0·7910	0·003333	1·909°	60·03°	142·46°
4	0·2373	0·001000	0·567°	59·73°	141·75°

Gegenseitige Drehungsbeeinflussung der aktiven Substanzen. Viel mehr beeinflussen sich freie Mandelsäure und mandelsaures Salz in ihrer Drehung. Beide Einflüsse sind aber unabhängig voneinander nicht leicht bestimmbar, da zu ihnen noch der Einfluss der Konzentration hinzukommt. Wir haben daher den gleichen Kunstgriff angewendet, von dem schon in der frühern Arbeit[1]) Gebrauch gemacht wurde.

In jedem der spätern Versuche verwendete man in 100 ccm gerade 0·010 Mol aktives Salz. Dann entsteht bei Zugabe von wechselnder Menge inaktiver Säure q, wenn im Gleichgewicht x Mole freie Mandelsäure sich bilden, stets ein Gemisch von $(0{\cdot}01 - x)$ Mole drehendem, mandelsaurem Salz und x Molen drehender Mandelsäure. Hat man nun empirisch die Drehung solcher Gemische verschiedener Zusammensetzung bestimmt, in denen immer die Bedingung

$$(0{\cdot}01 - x) + x = 0{\cdot}01$$

erfüllt ist, so lässt sich mit Hilfe dieser Daten aus der Drehung eines Gemisches unbekannter Zusammensetzung der Wert x leicht ableiten. Die Einflüsse der Konzentration, sowie die gegenseitige Beeinflussung der aktiven Körper sind so gemeinschaftlich eliminiert.

[1]) Rimbach u. Volk a. a. O. 394.

Tabelle 1.

Nr.	In 100 ccm m Mole d-Mandelsäure	In 100 ccm μ Mole d-mandelsaures Piperidin	α für 4 dm	m berechnet nach (1)	m berechnet nach (2)	Δ_1 = m ber. — m zug (1)	Δ_2 = m ber. — m zug (2)
1	0·01000	0·00000	9·189°	0·00991	0·00976	— 0·00009	—0·00024
2	0·00800	0·00200	8·554°	0·00808	0·00810	+ 0·00008	+0·00010
3	0·00600	0·00400	7·839°	0·00604	0·00601	+ 0·00004	+0·00001
4	0·00500	0·00500	7·486°	0·00503	0·00502	+ 0·00003	+0·00002
5	0·00400	0·00600	7·131°	0·00401	0·00402	+ 0·00001	+0·00002
6	0·00200	0·00800	6·401°	0·00191	0·00195	— 0·00009	—0·00005
7	0·00000	0·01000	5·743°	0·00003	0·00007	+ 0·00003	+0·00007

Die beiden Interpolationsformeln:

$$x = 0{\cdot}011482\alpha - 0{\cdot}016464, \tag{1}$$

$$x = -0{\cdot}0168993 + 0{\cdot}0121712\alpha - 0{\cdot}0002459\alpha^2 \tag{2}$$

$(x = m;\ \alpha =$ Drehungswinkel für 1 dm).

geben demnach die Werte für x als Funktion des Drehungswinkels α bei gleichzeitiger jedesmaliger Anwesenheit von $(1 - x)$ Molen mandelsaurem Salz. Wie die letzten Spalten der Tabelle zeigen, hat die quadratische Formel keinerlei Vorzüge vor der linearen; es wurde zu den spätern Rechnungen immer die lineare Formel benutzt. Die Δ-Werte der letzten Spalten entsprechen Winkeldifferenzen von nur 0·007 ÷ 0·01° (für 1 dm).

Einfluss der freien inaktiven Säure. Die Versuche ergaben hierüber folgendes:

Tabelle 2.

Nr.	Säuren	In 100 ccm vorhanden Mole d-Mandelsäure	+ inaktive Säure	α für $l = 4$ dm	Δ für $l = 4$ dm mit u. ohne Säure
	d-Mandelsäure	0·01000	—	9·19°	—
	d-Mandelsäure	0·00500	—	4·59	—
1	Benzoesäure	0·01000	0·01000	9·26	+ 0·07°
2	Benzoesäure	0·01000	0·00500	9·26	+ 0·07
3	Benzoesäure	0·00500	0·00500	4·61	+ 0·02
4	o-Oxybenzoesäure	0·01000	0·01000	9·27	+ 0·08
5	o-Oxybenzoesäure	0·01000	0·00500	9·29	+ 0·10
6	o-Oxybenzoesäure	0·00500	0·01000	4·63	+ 0·03
7	p-Oxybenzoesäure	0·01000	0·01000	9·26	+ 0·07
8	p-Brombenzoesäure	0·01000	0·01000	9·28	+ 0·99
9	o-Nitrobenzoesäure	0·01000	0·01000	9·26	+ 0·07
10	o-Amidobenzoesäure	0·01000	0·01000	9·29	+ 0·10
11	o-Toluylsäure	0·01000	0·01000	9·29	+ 0·10

Bei gleichbleibender Menge aktiver Säure (0·01 Mol) ist die Höhe der Drehungsbeeinflussung von der Natur und der Menge der zugesetzten inaktiven Säure ziemlich unabhängig und beträgt im Mittel 0·084°. Sinkt die Konzentration der aktiven Säure, so fällt auch die Drehungsbeeinflussung. Die im grossen und ganzen nicht sehr bedeutende Korrektion von α für 4 dm erfolgte daher in den spätern Versuchen nach folgender, nur für diese speziellen Verhältnisse geltenden Formel:

$$\text{korr.} = -0{\cdot}084\,(100x)^2, \qquad (3)$$

(x = die Menge der freien Mandelsäure in Molen gemessen).

Hierdurch wird den Beobachtungen der Tabelle 2 genügend Rechnung getragen:

Nr. des Versuchs	Δ beob.	Δ ber. nach (3)
3	+ 0·018°	+ 0·021
4	+ 0·031	+ 0·021

Einfluss der inaktiven Piperidinsalze. Bedeutend stärker wie die inaktive Säure auf die aktive Säure wirken die inaktiven Salze auf das drehende Salz; auch liegen infolge der Verschiedenheit der inaktiven Salze die Verhältnisse hier viel verwickelter. Nimmt man als Typus der inaktiven Piperidinsalze zunächst das Salz der Benzoesäure, so ergibt sich folgendes:

Tabelle 3.

Nr.	In 100 ccm Mole		α im 4 dm-Rohr	Drehungsdifferenz Δ
	d-mandelsaures Piperidin	benzoesaures Piperidin		
1	0·010000	—	5·743°	—
2	0·010000	0·02000	5·879	+ 0·136
3	0·010000	0·01000	5·799	+ 0·056
4	0·010000	0·00500	5·768	+ 0·025
5	0·006667	—	3·799	—
6	0·006667	0·02000	3·888	+ 0·089
7	0·006667	0·01000	3·833	+ 0·034
8	0·006667	0·00500	3·815	+ 0·016
9	0·003333	—	1·909	—
10	0·003333	0·02000	1·953	+ 0·044
11	0·003333	0·01000	1·930	+ 0·021
12	0·003333	0·00500	1·920	+ 0·011
13	0·001000	—	0·567	—
14	0·001000	0·02000	0·607	+ 0·040
15	0·001000	0·01000	0·586	+ 0·019
16	0·001000	0·00500	0·574	+ 0·007

Der unter dem Einfluss des inaktiven Piperidinsalzes erfolgende Anstieg des Drehungsvermögens wächst in diesem Falle sowohl mit der Menge dieses Salzes, wie auch mit der Menge des *d*-mandelsauren Piperidins.

Aber auch die chemische Natur des inaktiven Salzes kommt in Betracht. Die Drehungssteigerung wächst, wie ein Blick auf die in der folgenden Tabelle angeführten Dissociationskonstanten k der in den Salzen enthaltenen Säuren zeigt, weiter mit der Stärke der inaktiven Säure.

Tabelle 4.

der Säuren	$k \cdot 10^5$	Inaktives Piperidinsalz									
		0·01 Mol						0·005 Mol			
		+ *d*-mandelsaures Piperidin									
		0·003333 Mol (α = 1·909°)		0·006667 Mol (α = 3·799°)		0·01000 Mol (α = 5·743°)		0·003333 Mol (α = 1·909°)		0·006667 Mol (α = 3·799°)	
		α	Δ	α	Δ	α	Δ	α	Δ	α	Δ
p-Oxybenzoesäure	2·9	—	—	3·818°	+ 0·019°	—	—	1·911°	+0·002°	—	—
Benzoesäure	6·7	1·930°	+ 0·021°	3·833	+ 0·034	5·799°	+ 0·056°	1·920	+0·011	3·815°	+0·016°
m-Nitrobenzoesäure	34·5	1·944	+ 0·035	3·921	+ 0·122	—	—	1·921	+0·012	—	—
o-Oxybenzoesäure	104	1·953	+ 0·044	3·923	+ 0·124	5·925	+ 0·172	—	—	3·856	+0·057

Eine entsprechende Prüfung sämtlicher Piperidinsalze hätte zuweit geführt. Deshalb beschränkten wir uns auf vorstehende Messungen, die von einer der schwächsten der in Betracht kommenden Säuren, der *p*-Oxybenzoesäure, bis zu einer der stärksten, der *o*-Oxybenzoesäure, aufsteigen. Dass die andern in der Stärke zwischen diesen liegenden Säuren auch hinsichtlich der Drehungsbeeinflussung in der Mitte liegen, war anzunehmen.

Zur Korrektion Interpolationsformeln zu berechnen, erschien zu schwierig. Wir haben daher die Messungsresultate in grösserem Massstabe graphisch aufgetragen unter Zwischenschaltung der nicht gemessenen Verhältnisse. Aus Kurvenscharen, von denen in Fig. 1 und Fig. 2 mehrere verkleinert eingezeichnet sind, liessen sich dann die notwendigen Korrektionswerte durch graphische, bzw. lineare rechnerische Interpolation mit genügender Sicherheit entnehmen.

Einfluss der inaktiven Säure (Salz) auf das aktive Salz (Säure). Beide Drehungsbeeinflussungen sind nicht direkt bestimmbar, da beim Zusammenbringen von Salz und Säure eine Umsetzung zu einem Gleichgewicht eintreten würde.

Hinsichtlich der Wirkung der inaktiven Säure auf das aktive

Drehungsbeeinflussung von 0 bis 0,01 Molen d-mandelsaures Piperidin durch 0,02, 0,015, 0,0125, 0,01, 0,0075, 0,005 Mol benzoesaures Piperidin.

Δα (4 dm) in 1/100 Grad.

0,02 Mol benzoesaures Piperidin.
0,015 Mol benz. Piperidin.
0,0125 Mol benz. Piperidin.
0,01 Mol benz. Piperidin.
0,0075 Mol benz. Piperidin.
0,005 Mol benz. Piperidin.

Mol d-mandelsaures Piperidin.

Fig. 1.

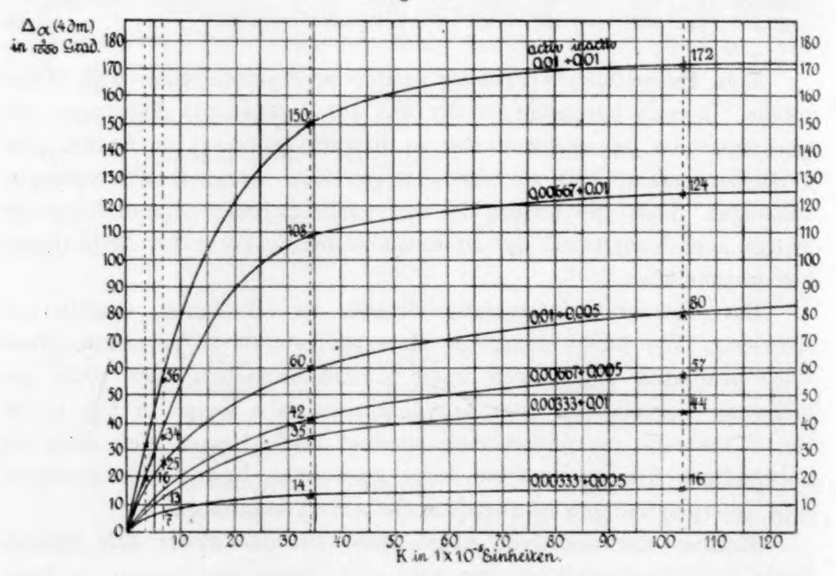


Fig. 2.

Salz wurde angenommen, dass sie gleiche Werte zeige wie sie für das inaktive Salz oben ermittelt sind.

Für den zweiten Fall, den Einfluss des inaktiven Salzes auf die aktive Säure, musste von einer Korrektion ganz abgesehen werden. Dieser Einfluss kann jedoch nicht wesentlich sein, wie die gute Übereinstimmung in den Rechnungen der spätern Versuche unzweifelhaft dartut.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

Die allgemeine Gleichgewichtsgleichung (I) geht für die folgenden Versuche, da in ihnen, wie ausgeführt, stets 1 Mol Piperidinamygdalat auf wechselnde Mengen s' freier inaktiver Säure wirkte, also

$$s'' = m = 1$$

ist, in die einfachere Form:

$$\frac{x^2}{(1-x).(s'-x)} = K, \qquad \text{(II)}$$

über, wo x die Menge der freigewordenen d-Mandelsäure, aus dem Drehungswinkel α des Gleichgewichtsgemisches folgt. Die Anwendung der vorstehend ermittelten Korrektionen auf α und den Gang der zur Festlegung von x nötigen Näherungsrechnung ersieht man am besten an einem Zahlenbeispiel (Nr. 17 der nachfolgenden Hauptversuche).

In 100 ccm: 0,01 Mol d-mandelsaures Piperidin + 0·02 Mol m-Chlorbenzoesäure.

Gefunden: $\alpha = 7{\cdot}343^0$ für 4 dm; $\alpha = 1{\cdot}836^0$ für 1 dm.

Die Formel (1) $x = 0{\cdot}011482\alpha - 0{\cdot}016464$

liefert in erster Annäherung die Konzentration in Molen an d-Mandelsäure $x = 0{\cdot}004614$; d-mandelsaures Piperidin $0{\cdot}01 - x = 0{\cdot}005386$. Gesamtkonzentration der inaktiven Körper (Chlorbenzoesäure + Piperidinchlorbenzoat) 0·02 Mol.

Korrektion des α:

1. Beeinflussung der freien Mandelsäure durch freie m-Chlorbenzoesäure nach Formel (3): korr. $= -0{\cdot}084\,(0{\cdot}4614)^2 = -0{\cdot}0179^0$ (für 4 dm).

2. Beeinflussung des Piperidinamygdalats.

Kurve I liefert für die gefundene Konzentration $(1-x)$ des Amygdalates zunächst die Winkeländerung, geltend für benzoesaures Piperidin. Dieser Wert in eine aus Kurve II extrapolierte Kurvenschar eingeführt, gibt unter Berücksichtigung der Gesamtkonzentration der inaktiven Körper und der Dissociationskonstante der m-Chlorbenzoesäure ($k = 15{\cdot}5\,.\,10^{-5}$) den Korrektionswert $-0{\cdot}1149^0$ (für 4 dm).

Gesamtkorrektion: $-(0{\cdot}0179 + 0{\cdot}1149) = -0{\cdot}1328^0$. Korr $\alpha = 7{\cdot}2102^0$, korr. $\alpha = 1{\cdot}8026^0 = \alpha'$. Durch erneutes Einsetzen dieses korrigierten Winkels α' in Formel (1) kommt nacheinander:

$$a' = 1{\cdot}8026^0 \qquad a'' = 1{\cdot}8001^0 \qquad a''' = 1{\cdot}7999^0 \qquad a'''' = 1{\cdot}7999^0$$
$$x' = 0{\cdot}004233 \qquad x'' = 0{\cdot}004204 \qquad x''' = 0{\cdot}004202 \qquad x'''' = 0{\cdot}004202.$$

Das endgültig konstante x in Formel (II) eingeführt, liefert:

$$K = \frac{0{\cdot}004202^2}{0{\cdot}005798 \,.\, 0{\cdot}015798} = 0{\cdot}1928.$$

Versuchsergebnisse.

In der nachfolgenden Tafel finden sich ausser den unmittelbaren Versuchsdaten die mit dem korrigierten Drehungswinkel berechneten Werte für x, die aus der Salzform in Freiheit gesetzte Mandelsäure. Weiter die hieraus sich ergebenden Gleichgewichtskonstanten K des Verdrängungsgleichgewichts, denen noch die Konstanten hinzugefügt sind, wie sie der direkt gefundene unkorrigierte Winkel liefern würde. Man sieht, dass in den meisten Fällen die korrigierten Winkel besser untereinander übereinstimmende K-Werte liefern, abgesehen von der Übereinstimmung der später folgenden Kontrollmessungen, die mit den rohen Winkelwerten sicher nie zu erzielen gewesen wäre.

Endlich finden sich in den beiden letzten Spalten die den Mittelwerten der gefundenen Konstanten K entsprechenden x zurückberechnet. Deren gute Übereinstimmung soll die Berechtigung der Mittelbildung dartun, trotz der Schwankungen in den Einzelwerten für K, die schon durch sehr kleine Winkeldifferenzen hervorgerufen werden.

Nr.	Ausgangskonzentration in 100 ccm Mole[1])		Drehungswinkel			Im Gleichgewicht in 100 ccm Mole freie d-Mandelsäure x	Gleichgewichtskonstante K			Mit K Mittel zurückberechnetes x	$\Delta = x$ gef. $- x$ ber. $.10^5$
	d-mandelsaures Piperidin	freie inaktive Säure	direkt gemessen in 4-dm-Rohr	bezogen auf 1-dm-Rohr	korrigiert		unkorrigiert	korrigiert	im Mittel		
	I. Benzoesäure.										
1	0·0100	0·0200	6·76°	1·691°	1·6647°	0·00265	0·0723	0·0551	0·0594	0·00273	— 8
2	0·0100	0·0150	6·63	1·657	1·6375	0·00238	0·0705	0·0563		0·00239	— 1
3	0·0100	0·0100	6·49	1·624	1·6119	0·00204	0·0774	0·0660		0·00193	+ 11
4	0·0100	0·0050	6·24	1·559	1·5533	0·00137	0·0676	0·0600		0·00136	+ 1
	II. *o*-Oxybenzoesäure.										
5	0·0100	0·0150	8·46°	2·115°	2·094°	0·00758	4·534	3·019	3·254	0·00760	— 2
6	0·0100	0·0100	8·11	2·027	2·006	0·00657	4·813	3·666		0·00643	+ 13
7	0·0100	0·0050	7·22	1·804	1·790	0·00408	4·208	3·078		0·00410	— 2

[1]) Die eingewogenen Mengen sind hier wie auch später nur bis auf vier Dezimalen angegeben, während die Unsicherheit eigentlich erst in der fünften Stelle liegt.

Nr.	Ausgangskonzentration in 100 ccm Mole: *d*-mandelsaures Piperidin	freie inaktive Säure	Drehungswinkel: direkt gemessen in 4-dm-Rohr	bezogen auf 1-dm-Rohr	korrigiert	Im Gleichgewicht in 100 ccm Mole freie *d*-Mandelsäure x	Gleichgewichtskonstante K: unkorrigiert	korrigiert	im Mittel	Mit KMittel zurückberechnetes x	$\Delta = x$ gef. $- x$ ber. $. 10^5$
					III. *m*-Oxybenzoesäure.						
8	0·0100	0·0200	6·61°	1.653°	1·620°	0·00214	0·0482	0·0327		0·00223	− 9
9	0·0100	0·0100	6·34	1·586	1·571	0·00158	0·0448	0·0350	0·0361	0·00160	− 2
10	0·0100	0·0050	6·17	1·543	1·536	0·00117	0·0482	0·0407		0·00112	+ 5
					IV. *p*-Oxybenzoesäure.						
11	0·0100	0·0200	6·23₀	1·557°	1·544°	0·00126	0·0126	0·0097		0·00130	− 4
12	0·0100	0·0150	6·17	1·542	1·533	0·00113	0·0128	0·0105	0·0105	0·00113	± 0
13	0·0100	0·0100	6·10	1·525	1·518	0·00096	0·0135	0·0113		0·00093	+ 3
					V. *o*-Chlorbenzoesäure.						
14	0·0100	0·0150	7·88°	1·971°	1·939°	0,00579	1·122	0.867		0,00572	+ 7
15	0·0100	0·0100	7·49	1·873	1·846	0·00473	1·034	0·808	0·826	0·00476	− 3
16	0·0100	0·0050	6·91	1·728	1·710	0·00317	1,057	0·803		0·00319	− 2
					VI. *m*-Chlorbenzoesäure.						
17	0·0100	0·0200	7·34°	1·836°	1·800°	0·00420	0·257	0.193		0·00430	−10
18	0·0100	0·0100	6·92	1·731	1·710	0·00317	0·267	0·215	0·207	0·00313	+ 4
19	0·0100	0·0050	6·53	1·633	1·623	0·00217	0·250	0.214		0·00215	+ 2
					VII. *p*-Chlorbenzoesäure.						
20	0·0100	0·0150	6·93°	1·732°	1·709°	0·00315	0·154	0·123		0·00322	− 7
21	0·0100	0·0100	6·72	1·681	1·666	0·00266	0·157	0·132	0·131	0·00265	+ 1
22	0·0100	0·0050	6·42	1·604	1·597	0·00187	0·145	0·137		0,00184	+ 3
					VIII. *o*-Brombenzoesäure.						
23	0·0100	0.0150	8·02°	2,005°	1·976°	0,00623	1·479	1.169		0.00611	+12
24	0·0100	0·0100	7·61	1·903	1·876	0·00508	1·363	1·065	1·077	0·00509	− 1
25	0·0100	0·0050	6.97	1·742	1·724	0·00333	1·331	0·996		0·00344	−11
					IX. *m*-Brombenzoesäure.						
26	0·0100	0·0150	7·20°	1·800°	1·777°	0·00393	0·283	0·231		0·00394	− 1
27	0·0100	0·0100	6·94	1·734	1·715	0·00323	0·277	0·228	0·232	0·00325	− 2
28	0·0100	0·0050	6·56	1·639	1·630	0·00225	0·281	0·236		0·00223	+ 2
					X. *p*-Brombenzoesäure[1].)						
29	0·0100	0·0125	6·88°	1·721°	1·703°	0·00308	0·175	0·146		0·00309	− 1
30	0·0100	0·0100	6·76	1·689	1·672	0·00274	0·171	0·142	0·143	0·00274	± 0
31	0·0100	0·0050	6·60	1·651	1·639	0·00235	0·165	0·140		0·00236	− 1
					XI. *o*-Nitrobenzoesäure.						
32	0·0100	0·0150	8·70°	2·175°	2·144°	0·00815	7·442	5·242		0·00813	+ 2
33	0·0100	0·0100	8·27	2·067	2·038	0·00694	7·042	5·139	5·134	0·00694	± 0
34	0·0100	0·0050	7·32	1·829	1·812	0·00434	8·115	5·021		0·00435	− 1

[1]) Zur Ausführung der Winkelkorrektion ist $k = 9{\cdot}7 \,.\, 10^{-5}$ gesetzt. Der Wert ist erhalten aus den polarimetrisch bestimmten Aviditäten der *p*-Chlorbenzoesäure und der *p*-Brombenzoesäure und der bekannten Dissociationskonstanten der erstgenannten.

Nr.	Ausgangskonzentration in 100 ccm Mole: *d*-mandelsaures Piperidin	Ausgangskonzentration in 100 ccm Mole: freie inaktive Säure	Drehungswinkel: direkt gemessen in 4-dm-Rohr	Drehungswinkel: bezogen auf 1-dm-Rohr	Drehungswinkel: korrigiert	Im Gleichgewicht in 100 ccm Mole freie *d*-Mandelsäure x	Gleichgewichtskonstante K: unkorrigiert	Gleichgewichtskonstante K: korrigiert	Gleichgewichtskonstante K: im Mittel	Mit K Mittel zurückberechnetes x	Δ = x gef. − x ber. $\cdot 10^5$
XII. *m*-Nitrobenzoesäure.											
35	0·0100	0·0125	7·66°	1·915°	1·891°	0·00524	0·973	0·796		0·00526	− 2
36	0·0100	0·0100	7·46	1·865	1·846	0·00473	0·956	0·803	0·808	0·00473	+ 0
37	0·0100	0·0075	7·21	1·802	1·790	0·00408	0·939	0·825		0·00406	+ 2
XIII. *p*-Nitrobenzoesäure.											
38	0·0100	0·0125	7·62°	1·906°	1·879°	0·00511	0·903	0·723		0·00516	− 5
39	0·0100	0·0100	7·43	1·858	1·839	0·00465	0·903	0·755	0·748	0·00464	+ 1
40	0·0100	0·0075	7.21	1·802	1·790	0·00401	0·946	0·767		0·00399	+ 2
XIV. *o*-Amidobenzoesäure.											
41	0·0100	0·0200	6·43°	1·608°	1·605°	0·00196	0·0277	0·0265		0·00191	+ 5
42	0·0100	0·0100	6·22	1·556	1·554	0·00137	0·0266	0·0253	0·0248	0·00136	+ 1
43	0·0100	0·0050	6·06	1·514	1·514	0·00092	0·0227	0·0226		0·00095	− 3
XV. *m*-Amidobenzoesäure.											
44	0·0100	0·0100	6·30°	1·575°	1·573°	0·00159	0·0374	0·0358		0·00158	+ 1
45	0·0100	0·0075	6·22	1·554	1·552	0·00135	0·0359	0·0344	0·0352	0·00137	− 2
46	0·0100	0·0050	6·13	1·532	1·530	0·00111	0·0369	0·0353		0·00111	± 0
XVI. *p*-Amidobenzoesäure.											
47	0·0100	0·0200	6·16°	1·541°	1·537°	0·00118	0·0098	0·0084		0·00112	± 6
48	0.0100	0·0100	6·02	1·505	1·503	0·00079	0·0091	0·0074	0·0074	0·00079	± 0
49	0·0100	0·0050	5·92	1·479	1·479	0·00052	0.0064	0·0063		0·00056	− 4
XVII. *o*-Toluylsäure.											
50	0·0100	0·0200	6·75°	1·687°	1·651°	0·00249	0·0696	0·0472		0·00258	− 9
51	0·0100	0·0100	6·45	1·613	1·592	0·00183	0·0668	0·0499	0·0515	0·00185	− 2
52	0·0100	0·0050	6·24	1·560	1·551	0·00135	0·0609	0·0574		0·00129	+ 6
XVIII. *m*-Toluylsäure.											
53	0·0100	0·0200	6·65°	1·662°	1·645°	0·00242	0·0533	0·0439		0·00246	− 4
54	0·0100	0·0100	6·40	1·601	1·591	0·00180	0·0560	0·0484	0·0457	0·00176	+ 4
55	0·0100	0·0050	6·18	1·545	1·540	0·00122	0·0498	0·0447		0·00123	− 1
XIX. *p*-Toluysläure.											
56	0·0100	0·0150	6·44°	1·611°	1·597°	0·00188	0·0399	0·0331		0·00190	− 2
57	0·0100	0·0100	6·31	1·578	1·568	0·00154	0·0391	0·0333	0·0339	0·00156	− 2
58	0·0100	0·0050	6·14	1·535	1·530	0·00111	0·0397	0·0353		0·00109	+ 2
XX. 1-2-4-Dinitrobenzoesäure.											
59	0·0100	0·0100	8·99°	2·248°	2·230°	0·00914	207·6	113	—	—	—
60	0·0100	0·0075	8·37	2·091	2·079	0·00714	235	—	—	—	—
61	0·0100	0·0050	7·51	1·878	1·872	0·00500	—	—	—	—	—
XXI. 1-3-5-Dinitrobenzoesäure.											
62	0·0100	0·0100	8·51°	2·128°	2·106°	0·00772	15·395	11·426		0·00767	+ 5
63	0·0100	0·0075	8·02	2·005	1·987	0·00635	13·177	9·620	10·80	0·00643	− 8
64	0·0100	0·0050	7·42	1·855	1·839	0·00465	27·431	11·350		0·00463	+ 2

Man konnte im Zweifel sein, ob in den Gleichgewichtssystemen während der Einwirkungszeit das Gleichgewicht sich endgültig eingestellt habe. Eine längere Reaktionsdauer anzuwenden, war wegen der dann zu befürchtenden Veresterung aber nicht angängig. Wir sind deswegen noch in einigen Fällen von der andern Seite des Systems ausgegangen, indem zu wechselnden Mengen eines inaktiven Piperidinsalzes 0·01 Mol freie aktive Mandelsäure zugesetzt wurde. Die Abweichungen der so gefundenen Konstanten von den auf dem entgegengesetzten Wege erhaltenen sind von derselben Grössenordnung wie die Abweichungen der Einzelbestimmungen untereinander und entsprechen nur unbedeutenden Winkeldifferenzen (durchschnittlich 0·01° für 1 dm); das Gleichgewicht dürfte also in den Hauptversuchen als erreicht anzusehen sein.

Nr.	Ausgangskonzentrat. in 100 ccm Mole		Drehungswinkel			Im Gleichgewicht in 100 ccm Mole freie *d*-Mandelsäure	*K*	*K* auf dem entgegengesetzten Wege gefunden	Nr. der Hauptversuche
	freie *d*-Mandelsäure	Piperidinsalz der inaktiven Säure	gemessen im 4 dm Rohr	bezogen auf 1 dm	korrigiert				
			Benzoesäure.						
1	0·0100	0·0100	6·454°	1·6135°	1·6021°	0·00193	0·0572	0·0660	3
2	0·0100	0·0075	6·935	1·7338	1·7250	0·00334	0·0634	—	—
			***o*-Oxybenzoesäure.**						
3	0·0100	0·0150	7·737°	1·9343°	1·9039°	0·00540	2·648	3·019	5
4	0·0100	0·0100	8·033	2·0083	1·9876	0·00636	3·045	3·666	6
5	0·0100	0·0050	8·369	2·0923	2·0770	0·00738	3·238	3·078	7
			***p*-Oxybenzoesäure.**						
6	0·0100	0·0100	6·067°	1·5168°	1·5097°	0·00087	0·00908	0·0113	13
			***m*-Nitrobenzoesäure.**						
7	0·0100	0·0125	7·234°	1·8085°	1·7801°	0·00398	0·599	0·796	35
8	0·0100	0·0100	7·422	1·8555	1·8336	0·00459	0·719	0·803	36
9	0·0100	0·0075	7·728	1·9320	1·9164	0·00554	0·847	0·825	37

Als Probe auf die Richtigkeit der ganzen Versuchsführung, insonderheit aber auf die Gültigkeit der angebrachten Korrektionen sind schliesslich noch zwei besondere Versuche ausgeführt worden. Man gab die Mengen der Komponenten des Gleichgewichts, wie sie sich auf Grund des korrigierten Winkels hatten berechnen lassen, zusammen und bestimmte dann unmittelbar dem Drehungswinkels des so erhaltenen Gemisches:

Nr. der Hauptversuche	α gefunden im 4 dm Rohr	Hieraus in 100 ccm Mole freie *d*-Mandelsäure	*d*-mandelsaures Piperidin	freie inaktive Säure	inaktives Piperidinsalz	gefunden α im 4 dm Rohr bei dem direkt so hergestellten Gemisch
5	8·461°	0·007508	0·002492	0·007492	0·007508	8·489°
36	7·458	0·004606	0·005394	0·005394	0·004606	7·476

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Winkeln ist sehr zufriedenstellend.

Erörterung der Versuchsergebnisse.

In der folgenden Tabelle finden sich zunächst in Spalte 3 die Mittel der Konstanten K der Verdrängungsgleichgewichte, die für die betreffenden in 98 $^0/_0$igem Alkohol gelösten Säuren im Vergleich mit Mandelsäure polarimetrisch bestimmt wurden. Ihnen schliessen sich in Spalte 4 die daraus berechneten Thomsenschen „Aviditäten“ an. Denn für den einfachsten Fall der Einwirkung äquivalenter Mengen, wo in Gleichung (II) $s' = 1$ wird, erhält man aus

$$\sqrt{K} = \frac{x}{1-x}$$

das „Teilungsverhältnis“ der beiden um die Base konkurrierenden Säuren, also ihre an der Verdrängung gemessene relative Stärke.

Dieses Teilungsverhältnis ist aber, nach den von Arrhenius[1]) gegebenen Darlegungen, sofern es sich um die Verteilung je zweier schwach dissociierter Säuren auf eine starke Base handelt, angenähert gleich der Wurzel aus den Dissociationskonstanten dieser Säuren, also

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{k_2}{k_1}}$$

Für alkoholische Lösungen sind diese Dissociationskonstanten nicht bekannt, vergleichungshalber sind daher in Spalte 5 die entsprechenden Werte für $\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}$ verzeichnet, wie sie sich aus den in Spalte 1

---

[1]) Arrhenius, diese Zeitschrift **5**, 11 (1890). Die experimentelle Bestätigung für die Gültigkeit der Arrheniusschen Beziehung in wässeriger Lösung hat Walker, diese Zeitschr. **46**, 30 (1903) an einigen Säuren erbracht:

gegen:	Mandelsäure		Weinsäure	
	Essigsäure	Malonsäure	Chloressigsäure	Malonsäure
Avidität	0·206	1·88	0·87	0·80
$\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}$	0·207	1·94	0·79	0·78

1	2	3	4	5	6	7	8	9
			Aviditäten					
			Avidität gegen Mandelsäure		Avidität gegen Benzoesäure			
Konstanten des Dissociations-gleichgewichts Wasser (elektrisch) k	Säuren	Mittel der Konstanten des Verdrängungs-gleichgewichts 98 % Alkohol (polarimetr.) (*R.* u. *H.*) K	Alkohol 98 % (polarimetrisch) (*R.* u. *H.*) $\sqrt{K}$	Wasser (elektrisch) $\sqrt{\frac{k}{k_{Mandels}}}$	Alkohol 98 % (polarimetrisch) (*R.* u. *H.*) $\sqrt{\frac{K}{K_{Benzoes.}}} = a$	Alkohol 50 % (photometrisch) (*Hellmann*) $\sqrt{\frac{K}{K_{Benzoes.}}}$	Wasser (elektrisch) $\sqrt{\frac{k}{k_{Benzoes.}}} = b$	$\frac{a}{b}$
$6{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ (1)	Benzoesäure	0·0593	0·243	0·395	1	1 (20·71)	1	
$1{\cdot}02 \cdot 10^{-3}$	*o*-Oxybenzoesäure	3·254	1·804	1·540	7·41	—	3·90	1·90
$8{\cdot}67 \cdot 10^{-5}$	*m*-Oxybenzoesäure	0·0[illegible]6	0·190	0·449	0·78	—	1·14	0·68
$2{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$	*p*-Oxybenzoesäure	0·0105	0·102	0·258	0·42	—	0·65	0·65
$1{\cdot}32 \cdot 10^{-3}$	*o*-Chlorbenzoesäure	0·826	0·909	1·752	3·73	—	4·44	0·84
$1{\cdot}55 \cdot 10^{-4}$	*m*-Chlorbenzoesäure	0·207	0·455	0·600	1·87	—	1·52	1·23
$9{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	*p*-Chlorbenzoesäure	0·131	0·361	0·465	1·45	—	1·18	1·23
$1{\cdot}45 \cdot 10^{-3}$	*o*-Brombenzoesäure	1·077	1·038	1·836	4·26	—	4·65	0·92
$1{\cdot}37 \cdot 10^{-4}$	*m*-Brombenzoesäure	0·232	0·481	0·564	1·98	—	1·43	1·39
—	*p*-Brombenzoesäure	0·143	0·378	—	1·55	—	—	—
$6{\cdot}16 \cdot 10^{-3}$	*o*-Nitrobenzoesäure	5·134	2·266	3·784	9·30	—	9·59	0·97
$3{\cdot}45 \cdot 10^{-4}$	*m*-Nitrobenzoesäure	0·808	0·899	0·896	3·69	—	2·27	1·63
$3{\cdot}96 \cdot 10^{-4}$	*p*-Nitrobenzoesäure	0·748	0·865	0·960	3·55	—	2·43	1·46
$1{\cdot}02 \cdot 10^{-5}$ (2)	*o*-Aminobenzoesäure	0·0248	0·157	0·154	0·65	0·55 (11·40)	0·39	1·66
$1{\cdot}40 \cdot 10^{-5}$ (2)	*m*-Aminobenzoesäure	0·0352	0·188	0·180	0·77	0·75 (15·56)	0·46	1·66
$1{\cdot}21 \cdot 10^{-5}$ (2)	*p*-Aminobenzoesäure	0·0074	0·086	0·168	0·35	0·37 (7·60)	0·43	0·81
$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	*o*-Toluylsäure	0·0515	0·227	0·528	0·93	1·06 (21·91)	1·34	0·70
$5{\cdot}14 \cdot 10^{-5}$	*m*-Toluylsäure	0·0457	0·214	0·346	0·88	0·80 (16·47)	0·88	1·00
$5{\cdot}15 \cdot 10^{-5}$	*p*-Toluylsäure	0·0339	0·184	0·346	0·77	0·74 (15·22)	0·88	0·88
	1—2—4 Dinitrobenzoesäure	113	10·6	—	43·6	—	—	—
$1{\cdot}62 \cdot 10^{-3}$ (3)	1—3—5 Dinitrobenzoesäure	10·8	3·29	1·941	13·5	—	4·92	2·74

[1]) Euler, Zeitschr. f. physik. Chemie **21,** 264 (1896).

[2]) Walker, Zeitschr. f. physik. Chemie **49,** 93 (1904). Unter Berücksichtigung der amphoteren Natur der betreffenden Körper sind obige Werte als wahrscheinlichste abgeleitet aus Messungen von Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3,** 261 (1889) u. Winkelblech, Zeitschr. f. physik. Chemie **36,** 546 (1901). [3]) **Bethmann,** Zeitschr. f. physik. Chemie **5, 387** (1890). —

Die nicht bezeichneten Zahlen der Spalte 1 sind Angaben von Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3, 241** (1889).

eingetragenen, für wässerige Lösungen geltenden Konstanten des Dissociationsgleichgewichts berechnen. Beide für Mandelsäure ($k = 4{\cdot}3 . 10^{-4}$) geltenden Zahlenreihen 4 und 5 sind endlich, zum Vergleich mit Benzoesäure, in Spalte 6 und 8 auf diese als Vergleichssäure umgerechnet.

Die bekannten, aus den Dissociationskonstanten wässeriger Lösungen abgeleiteten Zusammenhänge zwischen Stärke der Säuren und chemischer Natur der Substituenten treten, wie zu erwarten, qualitativ nach gleicher Richtung hin auch in alkoholischer Lösung zutage: Chlor, Brom, die Hydroxyl- und die Nitrogruppe wirken negativierend, die Amino- und die Methylgruppe positivierend. Bei der letztern findet sich ein bemerkenswerter Unterschied gegen die wässerige Lösung. Die erfahrungsgemäss sonst stets positivierende Methylgruppe erhöht in wässeriger Lösung beim Eintritt in die Benzoesäure in Orthostellung die Dissociationskonstante um das Doppelte, die Avidität um ein Drittel — in Meta- und Parastellung wirkt sie normal schwächend —; in Alkohol verschwindet aber diese merkwürdige Anomalie: alle Toluylsäuren sind in diesem Lösungsmittel schwächer als Benzoesäure.

Auch die Einflüsse der Stellungsisomerie kommen qualitativ in beiden Lösungen gleichzeitig zum Ausdruck. Überall nimmt die Avidität in der Reihenfolge ortho-para-meta- ab. Ebenso findet sich die bei der Aminobenzoesäure in wässeriger Lösung auftretende Anomalität, dass die Metaverbindung stärker ist als die beiden andern Isomeren, auch in Alkohol wieder.

Anders wird es, wenn man nach quantitativen Beziehungen zwischen den Höhen der beiden Aviditäten sucht. Ein Zusammenfallen der Zahlen in Spalte 6 und 8 ist freilich nicht zu erwarten; abgesehen von dem wohl kaum bedeutenden Einfluss der Verschiedenheit der Versuchstemperaturen (20° und 25°) verböte dies die Verschiedenheit der Lösungsmittel. Aber es könnte sich ein Parallelismus finden. Das in Spalte 9 verzeichnete Verhältnis zwischen den Aviditätszahlen in beiden Lösungsmitteln nimmt jedoch die verschiedensten, anscheinend regellos von Substanz zu Substanz wechselnden Werte an. Bei den starken Säuren, den Orthosäuren nähert es sich allerdings in einigen Fällen der Einheit, die Säuren erscheinen also in beiden Lösungsmitteln gleich stark; bei manchen zusammengehörigen Meta- und Paraderivaten, so der Oxybenzoesäure, Chlorbenzoesäure, Nitrobenzoesäure, Toluylsäure nimmt das Verhältnis, wenigstens angenähert, gleichen Wert an; wenn die Aviditätswerte selbst für die einzelnen Paare auch sehr differieren, so erleiden sie doch beim Übergang von einem Lösungsmittel zum andern, gleiche prozentuale Änderung. Auffällige Zahlenbeziehungen zwischen

den Aviditätszahlen in beiden Lösungsmitteln finden sich bei den im ersten Teil dieser Arbeit[1]) untersuchten aliphatischen Aminen.

k[2]) Wasser- (elektrisch)		K gegen NH_3 (polarimetr.) 98% Alkohol	Aviditäten gegen NH_3 $\sqrt{K} = a$ Alkohol	$\sqrt{\frac{k}{k_{NH_3}}} = b$ Wasser	$\frac{a}{b}$	Mittel
$2{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	Ammoniak	1	1	1		
$50 \cdot 10^{-5}$	Methylamin	7·3	2·7	4·66	1·72	
$56 \cdot 10^{-5}$	Äthylamin	12·7	3·56	4·94	1·39	
$53 \cdot 10^{-5}$	iso-Propylamin	9·1	3·02	4·80	1·59	1·63
$31 \cdot 10^{-5}$	iso-Butylamin	4·1	2·02	3·67	1·82	
$50 \cdot 10^{-5}$	iso-Amylamin	8·1	2·85	4·66	1·64	
$74 \cdot 10^{-5}$	Dimethylamin	2·7	1·64	5·67	3·45	
$126 \cdot 10^{-5}$	Diäthylamin	6·2	2·49	7·40	2·97	
$102 \cdot 10^{-5}$	Diisopropylamin	4·2	2·05	6·66	3·25	3·38
$48 \cdot 10^{-5}$	Diisobutylamin	1·1	1·05	4·57	4·36	
$96 \cdot 10^{-5}$	Diisoamylamin	5·1	2·26	6·46	2·86	
$7{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$	Trimethylamin	0·07	0·26	1·79	6·78	
$64 \cdot 10^{-5}$	Triäthylamin	0·57	0·75	5·27	6·99	6·89
($55 \cdot 10^{-5}$)[3])	Tripropylamin	0·21	0·46	(4·89)	(10·4)	

Danach würde bei den primären aliphatischen Aminen der Übergang vom Lösungsmittel Alkohol zum Lösungsmittel Wasser die Avidität im Durchschnitt um das 1·63 fache erhöhen; bei den sekundären, bzw. den tertiären, betrüge die Steigerung angenähert das 2.1·63, bzw. das 4.1·63 fache. Ob diese Zahlenbeziehungen mehr sind als vereinzelte Zufälligkeiten, ist vorläufig, schon wegen der Beschränktheit des Beobachtungsmaterials, nicht zu sagen; wir begnügen uns damit, auf sie hinzuweisen.

Für einige obiger Säuren hatten Lellmann und Schliemann[4]) bereits früher durch Vergleich mit m-Oxyanthrachionen die Aviditäten in Alkohol bestimmt, allerdings in 50%igem. Die Gleichgewichtskonzentrationen ermittelten sie photometrisch, aus Messungen der Lichtabsorption der Lösungen in einer bestimmten Spektralregion mit Hilfe des Hüfnerschen Spektrophotometers. Die von ihnen gefundenen Aviditätswerte finden sich in Spalte 7 der Tafel S. 287, auf Benzoesäure umgerechnet; die eingeklammerten Zahlen sind ihre für Oxyanthrachinon

[1]) Rimbach u. Volk, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 406. 408 (1911).

[2]) Bredig, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 289 (1894).

[3]) Die Konstante k ist unsicher, Bredig, a. a. O. 298.

[4]) Lieb. Ann. **270**, 215 (1892).

geltenden Originaldaten. Diese Lellmannschen, auf ganz anderem Wege ermittelten Zahlen schliessen sich, wenn man die Verschiedenheit des Lösungsmittels in Betracht zieht, unsern Versuchen vorzüglich an; im allgemeinen ordnen sie sich auch, als mit wässerigem Alkohol erhalten, zwischen unsere in fast absolutem Alkohol gefundenen Aviditäten und die aus wässerigen Lösungen berechneten gut ein.

Zusammenfassung.

1. Das von Jellet im Prinzip seinerzeit angegebene polarimetrische Verfahren hat sich für Aviditätsbestimmungen an Basen wie an Säuren in nichtwässerigen Lösungsmitteln als sehr geeignet erwiesen. Allerdings bedürfen hierbei die in den Gleichgewichtssystemen sekundär auftretenden Drehungsbeeinflussungen einer sorgfältigen Elimination.

Der Verlauf sämtlicher Versuche bestätigt andererseits wieder die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in flüssigen Systemen in weitem Umfang.

2. Bei den untersuchten Reihen organischer Basen und Säuren fand sich der Gang der Aviditäten in alkoholischer Lösung dem aus den Dissociationskonstanten in wässeriger Lösung zu berechnenden im allgemeinen entsprechend. Die Lage des Verdrängungsgleichgewichts scheint daher auch unter diesen Umständen in erster Linie durch die ihrer Höhe nach allerdings nicht bekannte Dissociation der betreffenden Körper in alkoholischen Lösungen bestimmt zu sein. Sondereinflüsse des Lösungsmittels sind daneben nicht abzuweisen.

3. Manche in wässeriger Lösung auftretende auffällige Anomalien — so bei den alkylsubstituierten Aminen die durchgängig gesteigerte Avidität des Diderivates, bei der Orthotoluylsäure das Anwachsen der Stärke gegenüber der Muttersubstanz durch den Eintritt der sonst stets positivierenden Methylgruppe — verschwinden bei den Aviditäten in alkoholischer Lösung.

4. Zwischen der Höhe der Aviditätswerte in alkoholischer und in wässeriger Lösung finden sich bei einzelnen Gruppen von Basen und Säuren eigentümliche, vorläufig nicht deutbare Zahlenbeziehungen.

Bonn a. Rh., Chemisches Institut der Universität

Übersättigungstheorie.

Von

William Jacob Jones und James Riddick Partington.

(Eingegangen am 9. 4. 14.)

Die Löslichkeit eines gegebenen festen Stoffes in einem bestimmten Lösungsmittel hängt von der Temperatur, von dem Drucke und von der Grösse der in Berührung mit der gesättigten Lösung stehenden festen Teilchen ab. So darf man schreiben:

$$s = F(T, P, r), \qquad (1)$$

worin s die Löslichkeit, T die Temperatur, P den Druck und r den Halbdurchmesser des Teilchens, dessen Gestalt wir der Einfachheit halber kugelförmig annehmen wollen, bedeuten. Das Problem der Oberflächenenergie zwischen einem festen Stoffe und seiner gesättigten Lösung wurde erst von Gibbs[1]) systematisch behandelt. J. J. Thomson[2]) studierte es etwas später, obwohl von einem etwas andern Standpunkte, als dem Gibbsschen. Die spätern Arbeiten von Ostwald, Hulett und Freundlich sind in zwei Mitteilungen von Jones[3]) besprochen worden, und daher brauchen wir hier nichts Näheres darüber zu sagen. Obwohl diese Theorie auf spezielle Fälle schon angewandt worden ist, scheint ihre Bedeutung für die Übersättigungserscheinungen nicht beachtet worden zu sein. Die vorhergehenden Resultate lassen sich in der Formel[3]):

$$\frac{R \cdot T}{M} \cdot \log_e \frac{s_2}{s_1} = \frac{2 \cdot \sigma}{\varrho} \cdot \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) \qquad (2)$$

zusammenfassen. Hierin bedeuten R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, M das Molargewicht des Gelösten, σ den Energiebetrag pro Flächeneinheit an der Trennungsfläche zwischen Teilchen und gesättigter Lösung, ϱ die Dichtigkeit des festen Stoffes, s_1 und s_2 die Konzentrationen der gelösten Substanz, wenn die festen kugelförmigen Teilchen

[1]) Scientific Papers I, New York, S. 315.

[2]) Applications of Dynamics to Physics and Chemistry, S. 251.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 448 (1912); Ann. d. Physik [4] 41, 441 (1913).

in Berührung mit den gesättigten Lösungen von den Radien r_1, bzw. r_2 sind. Wenn r_2 unendlich gross ist, wird der Wert von s gleich der gewöhnlichen „Löslichkeit", die im folgenden die „normale" Löslichkeit genannt werden wird; die normale Löslichkeit ist also die Konzentration der im Gleichgewichte mit einer flachen Ebene des festen Stoffes stehenden gesättigten Lösung. Der Unterschied zwischen der Löslichkeit eines kugelförmigen Teilchens vom Radius r und der normalen Löslichkeit s_∞, ist offenbar durch Gleichung (3) angegeben:

$$\frac{R\,.\,T}{M}\cdot\log_e\frac{s}{s_\infty}=\frac{2\,.\,\sigma}{\varrho\,.\,r}. \tag{3}$$

Demnach soll sein:

$$\log s=\frac{2\,.\,M\,.\,\sigma}{R\,.\,T\,.\,\varrho\,.\,r}+\log s_\infty.$$

Der Theorie der Abhängigkeit der normalen Löslichkeit von der Temperatur gemäss[1]) darf man statt $\log s_\infty$ den Ausdruck:

$$\left(-\frac{\lambda_0}{RT}+\frac{\alpha'}{R}\cdot\log T+\text{Konstante}\right)$$

schreiben, wo $\lambda=\lambda_0+\alpha'\,.\,T$ die Wärmemenge, welche absorbiert wird, wenn ein Mol der festen. Substanz in der schon fast gesättigten Lösung aufgelöst wird, und α' eine Konstante bedeutet. Demnach soll sein:

$$s=A\,.\,e^{\left(\frac{2M\sigma}{R\,.\,T\,.\,\varrho\,.\,r}-\frac{\lambda_0}{RT}+\frac{\alpha'}{R}\log T+k\right)}. \tag{4}$$

Nun ist für einen kleinen Temperaturbereich ϱ bekanntlich eine lineare Funktion der Temperatur. Eine genauere Annäherung liefert aber der Ausdruck:

$$\frac{1}{\varrho}\cdot\frac{d\varrho}{dT}=\alpha\ \text{(eine Konstante)}. \tag{5}$$

Der Wert von ϱ ist fast unabhängig von irgend einer Variation des Werts von r.

In erster Annäherung ist auch σ eine lineare Funktion der Temperatur[2]). Hier dürfen wir auch annehmen, dass der Ausdruck:

$$\frac{1}{\sigma}\cdot\frac{d\sigma}{dT}=\beta\ \text{(eine Konstante)} \tag{6}$$

eine genauere Annäherung liefert. Auch ist σ fast unabhängig von irgend welcher Variation von r. Nun fragt es sich, wie die Grösse des

[1]) **Hardman und Partington**, Trans. Chem. Soc. **99**, 1769 (1911).
[2]) **Frankenheim**, Lehre von der Kohäsion, 1836.

im Gleichgewichte mit einer gegebenen übersättigten Lösung (Konzentration der gelösten Substanz konstant) stehenden Teilchens mit der Temperatur sich ändert. Wir werden eine übersättigte Lösung von gegebener Konzentration bei einer Temperatur T betrachten. Dieser Temperatur und dieser Konzentration entsprechend, zeigt Gleichung (3) an, dass es eine bestimmte Grösse des im Gleichgewichte mit der gegebenen übersättigten Lösung stehenden Teilchens gibt. Diese Grösse wollen wir die Gleichgewichtsgrösse nennen. Gegen Teilchen von grössern Radien wird sich die Lösung übersättigt verhalten, d. h. die Einführung solcher Teilchen in die Lösung würde Kristallbildung verursachen; gegen Teilchen von kleinern Radien beträgt sich die Lösung ungesättigt, d. h. wenn solche Teilchen in die Lösung eingeführt werden, würden sie sich einfach auflösen. Dieser Schluss ist von den Ostwaldschen und den Hulettschen Untersuchungen bestätigt worden. Nun lasse man die Temperatur auf $(T + \delta T)$ erhöht werden. Natürlich ändert sich der Radius des im Gleichgewichte mit der gegebenen Lösung stehenden Teilchens, d. h. die Gleichgewichtsgrösse. Diese Änderung lässt sich auf folgende Weise berechnen. Der neue Radius sei $(r + \delta r)$. Es seien $(\sigma + \delta\sigma)$ und $(\varrho + \delta\varrho)$ die entsprechenden Werte der Flächenenergie, bzw. der Dichtigkeit. Nun bleibt die Konzentration der gegebenen übersättigten Lösung fast konstant, d. h.:

$$S_{(T+\delta T)} = S_T, \tag{7}$$

auch ist bei der Temperatur $(T + \delta T)$:

$$S_{(T+\delta T)} = A \,.\, e^{\left[\frac{2\,.\,M\,.\,(\sigma+\delta\sigma)}{R(\varrho+\delta\varrho)(T+\delta T)(r+\delta r)} - \frac{\lambda_0}{R(T+\delta T)} + \frac{\alpha'}{R}\cdot\log(T+\delta T) + k\right]}. \tag{8}$$

Demnach sollen die Exponenten von e in Gleichungen (4) und (8) gleich sein, und wenn wir den Ausdruck $\log \frac{T+\delta T}{T}$ in eine Reihe entwickeln und δT unendlich klein annehmen, so erhalten wir Gleichung (9):

$$dT\left(-\frac{1}{T} + \frac{\lambda_0\,.\,\varrho\,.\,r}{2\,.\,T\,.\,M\,.\,\sigma} + \frac{\alpha'\,.\,\varrho\,.\,r}{2\,.\,M\,.\,\sigma}\right) + \frac{d\sigma}{\sigma} - \frac{d\varrho}{\varrho} - \frac{dr}{r} = 0. \tag{9}$$

Nun ist bekanntlich α annähernd gleich β[1]) in den Gleichungen (5) und (6), d. h.:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} - \frac{d\varrho}{\varrho} = 0 \tag{10}$$

oder:

$$\frac{\varrho}{\sigma} = \text{eine Konstante.} \tag{11}$$

---

[1]) Partington, Thermodynamics, S. 433.

Demnach folgt aus Gleichung (9):

$$dT\left(-\frac{1}{T}+\frac{k.r}{T}+k_1.r\right)-\frac{dr}{r}=0, \tag{12}$$

worin sein sollen:

$$k=\frac{\lambda_0.\varrho}{2.M.\sigma}, \quad \text{und} \quad k_1=\frac{\alpha'.\varrho}{2.M.\sigma}.$$

In dieser Gleichung ist α' sehr klein gegen λ_0. Infolgedessen darf man k_1 neben k vernachlässigen, und daher können wir schreiben:

$$\frac{dT}{dr}-\frac{T}{kr^2-r}=0. \tag{13}$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man Gleichung (14):

$$T=C.\left(\frac{k.r-1}{k.r}\right). \tag{14}$$

Wenn λ positiv ist, d. h. wenn Wärme durch Auflösen des festen Stoffs in der normal gesättigten Lösung absorbiert würde, ist der Ausdruck $\frac{k.r-1}{k.r}<1$. Nimmt r ab, so wird also auch der entsprechende Werte von T kleiner. Dagegen wenn λ negativ ist, d. h. eine Wärmeentwicklung beim Auflösen des festen Stoffs in der gesättigten Lösung stattfindet, ist $\frac{k.r-1}{k.r}>1$, und in diesem Falle nimmt der Wert von T zu, wenn r verkleinert wird.

Gewöhnliche übersättigte Lösungen gehören dem ersten Typus zu. Ein Beispiel des zweiten Typus, d. h. λ negativ, liefert uns eine normal gesättigte Calciumsulfatlösung. Die Konstante C in Gleichung (14) bedeutet die Temperatur, für welche die gegebene Konzentration der Konzentration der normal gesättigten Lösung gleich ist, wie man leicht durch Substitution von $r=\infty$ in Gleichung (14) sieht.

Nun bleibt noch die freiwillige Kristallbildung in übersättigten Lösungen des ersten Typus, wenn sie unterhalb einer bestimmten Temperatur abgekühlt werden, zu erklären. Im Sinne der hier entwickelten Theorie muss der zur Kristallbildung nötige Teilchenradius desto kleiner sein, je niedriger die Temperatur ist. Infolgedessen darf angenommen werden, dass bei einer genügend niedrigen Temperatur die nötige Teilchengrösse nur ein verhältnismässig kleines Vielfaches der Molekulargrösse ist, wie durch folgende Überlegung wahrscheinlich gemacht wird. Damit ein Teilchen dieser Grösse in der Lösung sich bilden kann, ist es offenbar notwendig, dass mehrere Moleküle gleichzeitig in

einem kleinen Volumelement zusammentreffen. Aus den vorhergehenden Betrachtungen folgt glatt die de Coppetsche[1]) Hypothese, dass zur Bildung des festen Stoffs ein günstiges Zusammentreffen der erforderlichen Moleküle nötig sei, und dass dieses Zusammentreffen um so eher eintrete, je weiter der Stoff vom Sättigungspunkte sich im Sinne einer Überschreitung entfernt hat. Eine Schätzung der nötigen Teilchengrösse liefert uns die Ostwaldsche[2]) Beobachtung, dass in einer aus 107 Teilen Natriumchlorat auf 100 Teile Wasser dargestellten übersättigten Lösung eine Menge des festen Stoffs von weniger als 10^{-9} Gramm nicht mehr kristallbildungsfähig war. Dieses Gewicht entspricht einem Radius von ungefähr 10 μ, und diese Grösse muss offenbar kleiner sein als die Gleichgewichtsgrösse in Gleichung (3). Gleichung (14) zeigt aber deutlich an, dass diese Gleichgewichtsgrösse mit abnehmender Temperatur abnimmt. Da in diesem Beispiele dieser Radius schon bei gewöhnlicher Temperatur von der Ordnung 10 μ ist, würden bei niedrigern Temperaturen noch kleinere Teilchen kristallbildungsfähig werden. Teilchen der Grössenordnung 0·01 μ bis 0·10 μ können in der übersättigten Lösung durch Zusammenstossen mehrerer Moleküle gebildet werden.

Eine Verkleinerung des Teilchenradius, welcher gerade zur Aufhebung der Übersättigung geeignet ist, würde in Lösungen des zweiten Typus durch Erhöhung der Temperatur erreicht werden, und daraus folgt, dass solche Lösungen durch eine Temperaturerhöhung zur freiwilligen Kristallisation gebracht werden dürfen. Auf diesem Gebiete liegen keine quantitativen Arbeiten vor.

Bei gewöhnlichen übersättigten Lösungen muss, je niedriger die Temperatur ist, desto kleiner die Anzahl von zusammenstossenden Molekülen sein, um die kristallbildungsfähige Teilchengrösse liefern zu können. Da, wie vorher gezeigt worden ist, die nötige Teilchengrösse mit abnehmender Temperatur abnimmt, so folgt, dass mit abnehmender Temperatur das zur Kristallbildung günstige Zusammenstossen von höherer nach tieferer Ordnung übergeht. De Coppet scheint also die Hauptbedingung für freiwillige Kristallisation, die infolge der niedrigern Temperaturen kleinere Molekulargeschwindigkeit angesehen zu haben. Im Sinne unserer Theorie ist eher die Hauptbedingung die Variation der Gleichgewichtsgrösse mit der Temperatur, d. h. der Übergang der aktiven Teilchengrösse von kleinern nach grössern Teilchenbildungswahrscheinlichkeiten mit abnehmender Temperatur.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **6**, 275 (1875).
[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., II. Bd., S. 754.

Es folgt daraus, dass die hier entwickelte Theorie nicht nur die allgemeinen Eigenschaften von übersättigten Lösungen, z. B. die Kristallbildung, durch die Einführung eines festen Teilchens der gelösten Substanz, und die Inaktivität von Teilchen, deren Kleinheit eine gewisse Grenze überschreitet, sondern auch den Übergang beim Abkühlen vom metastabilen Zustande in den instabilen Zustand, in dem das Gelöste scheinbar freiwillig aus der Lösung kristallisieren kann, zu erklären vermag. Diese Theorie scheint also wenigstens im allgemeinen Umrisse eine vollständige Erklärung der Übersättigungserscheinungen zu liefern.

Universität Manchester, April 1914.

Berechnung der Verdampfungswärme aus der Berthelotschen Zustandsgleichung.

Von

J. Riddick Partington.

(Eingegangen am 19. 4. 14.)

Wenn ein kondensiertes Molekularsystem (flüssig oder fest) isothermisch in Dampf verwandelt wird, dann beträgt die pro Mol absorbierte Wärmemenge λ:

$$\lambda = \varDelta \overline{T} + \varDelta \overline{V} + A, \tag{1}$$

worin bedeuten: $\varDelta \overline{T}$, $\varDelta \overline{V}$ die Zunahmen der mittlern kinetischen, bzw. potentiellen Energien der Moleküle, und A die geleistete äussere Arbeit.

Sei das System flüssig und lasse keine Änderung der Molzahl durch Dissociation zusammengesetzter Mole während der Verdampfung stattfinden; dann sagt der Maxwellsche Satz der gleichmässigen Energieverteilung aus, dass:

$$\varDelta \overline{T} = 0. \tag{2}$$

Für feste Systeme braucht aber keineswegs die mittlere kinetische Energie der Dampfmoleküle der der Moleküle des festen Körpers gleich zu sein; im Gegenteil wissen wir, dass die Energieverteilung zwischen den letzten eine ganz andere ist, wie die Verteilung, welche zwischen Gasmolekülen stattfindet; sie wird wahrscheinlich einer Verteilung nach der Hypothese der Energiequanta entsprechen. Im folgenden betrachten wir lediglich Systeme, welche Gleichung (2) gehorchen, d. h. flüssige Systeme.

Die äussere Arbeit ergibt sich aus der Formel:

$$A = p(v_2 - v_1), \tag{3}$$

worin p der Dampfdruck, v_1, v_2 die Molarvolumina des Dampfs, bzw. der Flüssigkeit beim Siedepunkt T_1 bedeuten.

Die Zunahme der potentiellen Energie lässt sich aus der Kraftfunktion berechnen. Nach van der Waals entspricht die Resultante der Molekularattraktion einem im Gegensatz zur Ausdehnung auf der Oberfläche wirkenden Drucke av^{-2}. Daher ist:

$$\varDelta V = \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2}\,dv. \tag{4}$$

Nehmen wir an, das Volumen v_1 der Flüssigkeit sei im Vergleich zum Volumen v_2 des Dampfs sehr klein, und der Dampf gehorcht den Gasgesetzen, wodurch ein noch zu besprechender Fehler verursacht wird, dann finden wir aus (4):

$$\lambda = \varDelta V + A = \frac{a}{v_1} + RT_1. \tag{5}$$

Die Konstante a der van der Waalsschen Gleichung kann aus den kritischen Daten (p_k, T_k) nach der Beziehung:

$$a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_k^2}{p_k} \tag{6}$$

berechnet werden. Daher finden wir:

$$\lambda = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_k^2}{p_k v_1} + RT_1. \tag{7}$$

Diese zuerst von Bakker[1]) (1888) abgeleitete Gleichung steht bekanntlich in schlechter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Dieser Umstand hängt ohne Zweifel mit der Abhängigkeit der sogenannten „Anziehungskonstante" a von der Temperatur zusammen. Nach D. Berthelot[2]) wurde diese Abhängigkeit durch:

$$a = \frac{a'}{T} \tag{8}$$

ausgedrückt, worin:

$$a' = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_k^3}{p_k}. \tag{9}$$

Es ergibt sich dann:

$$\lambda = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_k^3}{p_k v_1 T_1} + RT_1. \tag{10}$$

Drücken wir p_k in Atmosphären, v_1 in Litern aus, dann beträgt R 0·0821 $\frac{\text{(Liter/Atm.)}}{\text{Grad}}$, und wenn wir das erste Glied in Gleichung (10) mit 24·2 multiplizieren, und $R = 2$ in das zweite setzen, dann finden wir λ in Kalorien.

Die Tabelle 1 enthält einige Resultate, für deren Berechnung die nötigen Daten zur Verfügung stehen.

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 5 (1892); **18**, 519 (1895).

[2]) Mémoires et travaux du Bureau international des poids et mesures, **13**, Paris 1907.

Tabelle 1.

Substanz	T_k	p_k	v_1	T_1	λ gef.	λ (10)	λ (7)
Methylacetat	507	46·1	0·0837	330	7272	7374	6915
Methylpropionat	528·7	39·9	0·1046	352·7	7619	7612	6506
Methylbutyrat	554·3	34·3	0·1267	375·7	8007	7942	5614
Methylisobutyrat	540·6	33·9	0·1265	365·3	7691	7671	5420
Methylvaleriat	566·7	31·5	0·1491	399·3	7280	7478	5504
Äthylformiat	508·3	46·8	0·0847	327·3	7415	7620	5139
Äthylacetat	523	38	0·106	350	7750	7680	5370
Äthylpropionat	546	33·2	0·1278	372	8027	7841	6694
Äthylbutyrat	566	30·2	0·1504	393	8284	7938	5836
Äthylchlorid	455·5	52·6	0·0712	285·2	6291	6663	4382
Äthylbromid	583	53	0·0777	312·7	6670	11216	6306
Propylformiat	534	42·7	0·1070	353·9	7503	7181	5001
Propylacetat	540·3	34·8	0·1284	374·5	8058	8907	5254
Isobutylformiat	551·2	38·3	0·1299	370·9	6930	6986	4944
Isobutylacetat	561·3	31·4	0·1501	389·8	8120	7600	5580
Chloroform	533	55	0·084	335	7409	7400	4900
Äthyläther	467	35·5	0·106	307·5	6660	6670	4595
Benzol	561	47	0·096	361	7405	7842	5400
Chlorbenzol	632·2	44·6	0·1143	405	8500	9222	6207
Toluol	593	42·1	0·1179	382	8050	8040	5642
o-Xylol	631·3	36·9	0·1387	414·7	8745	8984	6185
m-Xylol	631	35·5	0·1397	412	8620	9280	6354
p-Xylol	617·4	35·0	0·1402	411	8586	8854	6168
Äthylbenzol	619·4	38·1	0·1388	409·3	8098	8374	5820
Propylbenzol	638·6	32·3	0·1618	431·5	8610	8806	6231
Mesitylen	640·7	33·2	0·1624	437·5	8610	8549	6215
Cymen	651·6	28·6	0·1844	448·3	8978	8946	6440
n-Hexan	507·8	29·6	0·1398	341·9	6828	7052	4971
n-Heptan	540	26·9	0·1618	371·4	7400	7445	5351
n-Oktan	569·2	24·7	0·1862	398·5	8094	7722	5413
Diisopropyl	500·4	30·7	0·1363	331	6570	6887	4779
Diisobutyl	550	24·6	0·1845	382·2	7761	7366	5352
Anilin	699	52·6	0·093	457	9672	11340	7714
Wasserstoff	32	19·7	0·0285	20	246	241	126
Stickstoff	127	34	0·0346	77	1340	1709	1097
Sauerstoff	155	50	0·0295	90	1630	2110	1300
Kohlensäure	304	73	(0·0482)	(273)	2529	2560	2354
Ammoniak	403	115	0·0267	240	5462	6590	4120
Schweflige Säure	430	78	0·0438	262	6107	6634	4254
Chlor	418	83·7	0·0462	237	4372	5964	3584
Methylalkohol	513	79	0·042	338	8480	8906	6106
Äthylalkohol	516	63	0·063	351	9292	7482	5322
Propylalkohol	529	53·3	0·1644	370·4	9864	3887	2487
Wasser	638	197	0·018	373	9684	14250	8646
Essigsäure	595	56·6	0·063	391	5400	11180	8682

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Substanz	T_k	p_k	v_1	T_1	λ obs.	λ (10)	λ (7)
Methylformiat	487	59·3	0·0601	304·7	6782	7925	5187
Aceton	506	52·6	0·077	330	7250	7319	5000

Eine Übersicht dieser Tabelle zeigt uns an, dass die aus der neuen Gleichung (10) hergeleiteten latenten Wärmen viel besser mit der Erfahrung übereinstimmen als die nach der Bakkerschen Gleichnung berechneten. Da die Berechnung der äussern Arbeit nach den Gasgesetzen einige Prozent Fehler hervorrufen kann (z. B. 2% bei Wasserdampf[1]), darf hier eine Übereinstimmung von etwa 3% als genügend angesehen werden. In Wirklichkeit aber sind die Fehlergrenzen noch enger gefunden worden, und einige mehr abweichende Resultate mögen wohl durch Fehler in der Bestimmung der kritischen Daten erklärt werden. Es würde ja ein Fehler in der kritischen Temperatur einen dreimal so grossen Fehler in λ hervorrufen. Von besonderem Interesse ist das Resultat; dass sowohl bei hochsiedenden als auch bei tiefsiedenden Flüssigkeiten die berechneten Verdampfungswärmen recht gut mit den beobachteten übereinstimmen. Es sind manche empirische Regeln vorgeschlagen worden, die innerhalb mehr oder wenig begrenzter Temperaturgebiete imstande sind, ganz schöne Resultate zu liefern. Bei tiefen oder höhern Temperaturen geben sie aber ganz falsche Resultate, und daher können sie keinen Anspruch auf praktische, noch weniger auf theoretische Bedeutung haben[2]). Solche empirische Regeln werden nacheinander veröffentlicht; in manchen Fällen beruhen sie auf der Troutonschen Regel, die seit längerer Zeit als eine nur innerhalb enger Grenzen gültige Beziehung bekannt ist. Es könnte vielleicht von der Gleichung (10) angenommen werden, dass sie nur empirisch sein könnte, weil sie auf der anscheinend rein empirischen Gleichung (8) beruht. Das wäre aber unrichtig, denn eine Gleichung, welche imstande ist, die Verdampfungswärme direkt aus der Zustandsgleichung zu geben, ohne Einführung irgend einer neuen empirischen Konstanten, ist keineswegs eine empirische Gleichung; wenn die Zustandsgleichung einmal kinetisch erklärt wird, wird auch die Gleichung der Verdampfungswärme erklärt.

Die aus (10) berechneten Zahlen für Stickstoff und Sauerstoff stimmen nur mittelmässig mit den beobachteten überein. Es ist kaum wahrschein-

[1]) Vgl. Planck, „Thermodynamik", 3. Aufl., S. 150.

[2]) In dieser Beziehung ist natürlich die Nernstsche Formel („Theoretische Chemie", 7. Aufl. S. 294) als Ausnahme zu betrachten, da sie bei den verschiedensten Temperaturen sehr gute Resultate gibt.

lich, dass Abweichungen auf den Fehlern der kritischen Daten beruhen, und die latenten Wärmen sind neulich durch Dampfdruckmessungen auch bestätigt worden[1]). Man könnte wohl denken, dass hier die Berthelotsche Gleichung nicht mehr erfüllt sein könnte, eben weil sie bei sehr tiefen Temperaturen wegen des Unendlichwerdens des Gliedes $\frac{a'}{Tv^2}$ notwendig versagen muss. Es scheint aber, dass eine solche Erklärung nicht statthaft ist, weil die Gleichung für Wasserstoff, bei 20° absolut, einen Wert liefert, welcher dem sorgfältig direkt bestimmten Wert von Dewar sehr nahe kommt.

Flüssigkeiten, die aus andern Gründen als associiert gelten, liefern abweichende Werte. Die berechneten Verdampfungswärmen sind entweder zu gross oder zu klein. Ein niedriger Wert kann durch Wärmeabsorption wegen Dissociation der Molekülkomplexe erklärt werden; zu grosse Resultate würden erhalten, wenn die wahren Molarvolumina grösser wären als die durch Multiplikation der spezifischen Volumina mit den (zu kleinen) normalen Molargewichten berechneten Werte. Es können diese zwei Abweichungen sich teilweise, oder zufällig ganz, kompensieren, und daher die berechneten Verdampfungswärmen doch beinahe oder ganz normal erscheinen, obwohl die Flüssigkeiten (z. B. Methylalkohol, Aceton) bekanntlich associiert sind. Der Siedepunkt ist auch durch Association beeinflusst, und daher scheint es noch kaum möglich, die Wirkungen dieser verschiedenen Ursachen klar auseinander zu setzen. Man kann nur sagen, dass ein normales oder ein abnormales Resultat einer normalen, bzw. abnormalen Flüssigkeit wahrscheinlich entspricht. Der Associationsgrad lässt sich nicht berechnen.

Es lässt sich leicht zeigen, dass die Regel von Trouton nicht mit der Berthelotschen Gleichung verträglich ist. Wir haben nämlich:

$$b + \frac{RT_k}{p_k} = 3\,v_k$$

$$\frac{a}{T_k p_k} = 3\,v_k^2$$

$$\frac{ab}{p_k} = v_k^3$$

und daher:

$$p_k v_k = \frac{3\,R T_k^2}{9\,T_k - 1}$$

Die reduzierte Clapeyron-Clausiussche Gleichung lautet aber:

---

[1]) Von Siemens, Ann. d. Phys. [4] **42**, 871 (1913).

$$\frac{d\pi}{d\vartheta}\cdot\vartheta\,.\,F(\vartheta)=\frac{\lambda}{p_k v_k},$$

worin $\pi = \frac{p}{p_k}$, $\vartheta = \frac{T}{T_k}$; und $F(\vartheta)$ eine für alle Substanzen gleiche Funktion von ϑ bedeuten. Daher ist:

$$\frac{\lambda}{T_k}=\frac{3\,R\,T_k}{9\,T_k-1}\,\frac{d\pi}{d\vartheta}\cdot\vartheta\,.\,F(\vartheta),$$

und obwohl $\frac{T_1}{T_k}$, wo T_1 der Siedepunkt ist, eine übereinstimmende Temperatur sein kann, ist doch $\frac{\lambda}{T_1}$ keine Konstante, sondern eine Funktion von T. Dieses Resultat ist experimentell bestätigt worden. Nernst[1]) hat eine Modifikation der Troutonschen Regel vorgeschlagen:

$$\frac{\lambda}{T_1}=9{\cdot}5\log T_1-0{\cdot}007\,T_1,$$

durch welche die Temperaturabhängigkeit der Troutonschen „Konstante" berücksichtigt wurde. Folgende Tabelle 2 enthält einige Werte von $\frac{\lambda}{T_1}$, die erstens aus den beobachteten Werten von λ, zweitens aus Gleichung (10), drittens aus der Nernstschen Gleichung und viertens aus Gleichung (7) berechnet worden sind. Wie man sieht, besteht eine gute allgemeine Übereinstimmung unter den ersten drei Zeilen (mit Ausnahme wieder

Tabelle 2.

Substanz	T_1	$\frac{\lambda}{T_1}$ beob.	$\frac{\lambda}{T_1}$ (10)	$\frac{\lambda}{T_1}$ (N)	$\frac{\lambda}{T_1}$ (7)
Wasserstoff	20	12·2	12·05	12·3	6·3
Stickstoff	77	17·4	22·2	17·4	14·2
Sauerstoff	90	18·1	23·5	18·0	14·4
Schweflige Säure	262	23·2	25·3	21·2	16·2
Äthyläther	307·5	22·1	21·7	21·5	14·9
Methylacetat	330	22·0	22·4	21·6	20·9
Chloroform	335	22·1	22·1	21·7	14·6
Benzol	361	20·5	21·7	21·7	15·0
Isobutylformiat	371	18·7	18·8	21·8	13·3
Äthylbenzol	409·3	19·8	20·5	21·9	14·2
Propylbenzol	431·5	20·0	20·4	22·0	14·4
Mesitylen	437·5	19·7	19·5	22·0	18·3
Cymol	448·3	20·0	19·9	22·1	14·4
Anilin	457	21·1	24·8	22·1	16·9

[1]) Recent Applications of Thermodynamics to Chemistry, New York 1907; Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 294.

des Stickstoffes und des Sauerstoffes); die Bakkerschen Werte sind aber beträchtlich zu klein.

Verdampfungswärmen binärer Gemische.

Die Berechnung der Verdampfungswärmen binärer Gemische der van der Waalsschen Theorie gemäss[1]) würde etwa wie im folgenden auszuführen sein. Die Konstante a würde durch die Gleichung:

$$a = x^2 a_1 + x(1-x) a_{12} + (1-x)^2 a_2$$

berechnet, worin x und $1-x$ die Molarbruchteile der zwei Komponenten, a_1 und a_2 deren Attraktionskonstanten, und a_{12} die Konstante der gegenseitigen Wirkung bedeuten. Es würde dann:

$$\lambda = \int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv + RT_1$$

geschrieben. Allein würde es schwer sein, etwas Quantitatives über das Glied a_{12} zu sagen. Bei normalen Flüssigkeiten dürfte man vielleicht $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ setzen, und daher würde:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2}{T_1} \left\{ x^2 \frac{T_{k_1}^3}{p_{k_1}} + 2x(1-x) \frac{T_{k_1}^{3/2} T_{k_2}^{3/2}}{p_{k_1}^{1/2} p_{k_2}^{1/2}} + (1-x)^2 \frac{T_{k_2}^3}{p_{k_2}} \right\}.$$

In der van der Waalsschen Theorie wird die Berechnung durch diese Schwierigkeit nicht so sehr gestört, eben weil sie, wie Nernst[2]) bemerkt hat, mehr eine thermodynamische als eine kinetische Theorie ist. Wenn wir (was natürlich nicht den wahren Verhältnissen entspricht, in speziellen Fällen aber diesen nahekommen mag) v_1 als konstant annehmen, dann finden wir:

$$\lambda = \frac{27}{64} \frac{R^2}{T_1 v_1} \left\{ x^2 \frac{T_{k_1}^3}{p_{k_1}} + 2x(1-x) \frac{T_{k_1}^{3/2} T_{k_2}^{3/2}}{p_{k_1}^{1/2} p_{k_2}^{1/2}} + (1-x)^2 \frac{T_{k_2}^3}{p_{k_2}} \right\} + RT_1. \quad (11)$$

Wenn wir $x = 1$, und daher $T_{k_1} = T_{k_2}$; $p_{k_1} = p_{k_2}$, setzen, erhalten wir das richtige Resultat für eine einheitliche Flüssigkeit.

Die Prüfung dieser Gleichung wird einer spätern Abhandlung überlassen werden. Hier werden einige Beziehungen thermodynamisch, ganz unabhängig von der Molekulartheorie, abgeleitet werden. Als Grundlage nehmen wir einige Ergebnisse der Erfahrung.

Es sei die Masseneinheit eines binären Gemisches bekannter Anfangskomposition bei einer konstant gehaltenen Temperatur Θ unter seinem eigenen variabeln Dampfdrucke ganz in Dampf übergeführt worden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 134 (1890).

[2]) Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 246.

Während der Verdampfung ändert sich im allgemeinen fortwährend die Zusammensetzung des zurückbleibenden Teils des Gemisches. Es wird dann nötig, um die Verdampfung so auszuführen, eine bestimmte Wärmemenge $\Lambda(x, \Theta)$ in das System einzuleiten. Den Bedingungen gemäss kann man hier eigentlich nicht von einer „latenten" Wärme sprechen, noch weniger von einer „latenten Wärme bei konstant gehaltener Zusammensetzung", wie es merkwürdigerweise geschehen ist[1]). Wenn wir die Änderung von x während der Verdampfung in den Gleichungen behalten, würden die letztern so kompliziert werden, dass einfache Beziehungen kaum erhalten werden könnten. Daher werden wir annehmen, dass x sehr nahe konstant bleibt, was den wahren Verhältnissen in einigen speziellen Fällen nahekommen dürfte. Dann wissen wir aus der Thermodynamik, dass:

$$\left(\frac{\partial \Lambda(x, 0)}{\partial \Theta}\right)_x = \Gamma' - \Gamma, \tag{12}$$

worin Γ, Γ' die totalen Wärmekapazitäten bei konstantem Drucke im Anfangszustand (Flüssigkeit), bzw. im Endzustand (Dampf) bedeuten[2]).

Diese Gleichung werden wir nun auf zwei Ergebnisse der Erfahrung anwenden. Es sind diese beiden gerade für Gemische aus Benzol und Chloroform geprüft worden, und daher werden wir hier diesen Fall ausführlich betrachten. Sie gelten aber mit grosser Wahrscheinlichkeit für alle normale Flüssigkeiten.

1. Die Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen haben für Flüssigkeit und Dampf beinahe gleiche Werte[3]).

Wenn eine lineare Abhängigkeit angenommen wird, $c = c_0 + a\Theta$, dann haben wir:

	Benzol	Chloroform
c_p Flüssigkeit bei 0°	0·3798	0·2323
c_p Dampf bei 0°	0·2237	0·1341
a Flüssigkeit	0·00144	0·000135
a Dampf	0·00102	0·000101

Seien nun c_1, c_2 die spezifischen Wärmen der zwei Flüssigkeiten im freien Zustand; c_1', c_2' die der entsprechenden Dämpfe. Dann ist:

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= (c_1)_0 + a_1\Theta; \quad & c_1' &= (c_1')_0 + a_1\Theta \\ c_2 &= (c_2)_0 + a_2\Theta; \quad & c_2' &= (c_2')_0 + a_2\Theta \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

---

1) Fletcher und Tyrer, Trans. Chem. Soc. **103**, 517 (1913).

2) Vgl. Partington, „Thermodynamics", S. 259.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. **2**, 195 (1877).

2. Die spezifische Wärme des flüssigen Gemisches ist additiv aus den spezifischen Wärmen seiner Bestandteile zusammengesetzt[1]).

Die spezifische Wärme des Dampfs befolgt bekanntlich ein ähnliches Gesetz. Daher kann man schreiben:

$$\Gamma = x\{(c_1)_0 + a_1\Theta\} + (1-x)\{(c_2)_0 + a_2\Theta\}$$

$$\Gamma' = x\{(c_1')_0 + a_1\Theta\} + (1-x)\{(c_2')_0 + a_2\Theta\}$$

und:

$$\Gamma' - \Gamma = x\{(c_1')_0 - (c_1)_0\} + (1-x)\{(c_2')_0 - (c_2)_0\}, \qquad (14)$$

d. h., $\Gamma' - \Gamma$ ist von der Temperatur unabhängig.

Aus Gleichung (12) folgt dann, durch Integration:

$$\Lambda(x,\Theta) = \Lambda(x,0) + a\Theta, \qquad (15)$$

wo a für $\Gamma' - \Gamma$ in (14) geschrieben wird, und $\Lambda(x,0)$ den Wert von $\Lambda(x,\Theta)$ bei 0° bedeutet. $\Lambda(x,\Theta)$ ist bei gegebener Anfangskomposition eine lineare Funktion der Temperatur. Dieses Resultat beschränkt sich natürlich nicht auf den Fall, wo die spezifischen Wärmen lineare Funktionen der Temperatur sind; es verlangt bloss die Beziehung:

$$\frac{dc'}{d\Theta} = \frac{dc}{d\Theta}.$$

Für ein Gemisch aus 15·24 % $CHCl_3$ und 84·7 % C_6H_6 ist bei 21·6 und 73·0° Λ gleich 98·5, bzw. 90·24 Kalorien[2]). Daher ist $-d\Lambda/d\Theta$ gleich 16·1 %. Gleichung (14) liefert aber mit den Daten von Wiedemann 14·7 %; der Unterschied liegt innerhalb der Beobachtungsfehler[3]).

Nehmen wir an, dass keine Wärmetönung stattfindet, wenn die Dämpfe der zwei Flüssigkeiten gemischt werden, und denken wir uns das flüssige Gemisch erstens durch einfache Mischung der flüssigen Bestandteile, zweitens durch Verdampfung der zwei ungemischten Bestandteile, Mischung deren Dämpfe und Kondensation des Gemisches, hergestellt, so lehrt uns der erste Hauptsatz der Thermodynamik, dass:

$$\Lambda(x,\Theta) = x\lambda_1(\Theta) + (1-x)\lambda_2(\Theta) - W(x,\Theta), \qquad (16)$$

worin bedeuten λ_1, λ_2 die Verdampfungswärmen der einzelnen Flüssigkeiten bei $\Theta°$, und $W(x,\Theta)$ die integrale Mischungswärme bei $\Theta°$ und Zusammensetzung x. Wir benutzen noch einen dritten Satz der Erfahrung:

3. Bei normalen Flüssigkeiten ist W sehr klein gegen λ_1 und λ_2.

Dann ist:

$$\Lambda(x,\Theta) = x\lambda_1(\Theta) + (1-x)\lambda_2(\Theta), \qquad (17)$$

---

[1]) Schüller, Pogg. Ann., Ergzbd. 5, 215 (1871).

[2]) Fletcher und Tyrer, loc. cit.

[3]) Vgl. Nernst, „Theoretische Chemie", S. 60.

d. h., die Verdampfungswärme des Gemisches ist eine lineare Funktion von dessen Zusammensetzung. Die Unterschiede zwischen den beobachteten und den nach dem linearen Gesetz berechneten Verdampfungswärmen stellen die integralen Mischungswärmen dar. Die Beziehung (17) wird daher nur ein Ausdruck der Tatsache, dass bei normalen Flüssigkeiten die Mischungswärme sehr klein ist. Von einem neuen Kriterium der Normalität, wie sie von Fletcher und Tyrer vorgeschlagen wird, ist daher kaum zu sprechen. Eine kleine Mischungswärme ist ja bekanntlich das längst bekannte Zeichen einer Abwesenheit chemischer Affinitäten.

Anstatt Beziehung (15) könnte man vielleicht besser die zwei Beziehungen von Wiedemann, bzw. Schüller als Kriterium der Normalität vorschlagen. Es wird dann mindestens keine Gefahr einer Kompensation, die einer associierten Flüssigkeit den Anschein einer normalen geben könnte, auftreten können.

The University of Manchester. April 1914.

Beiträge zur Kenntnis der Passivität.

(Zweite Mitteilung)[1].

Von

Fr. Flade.

Einfluss verschiedenartiger chemischer Stoffe auf die Passivität des Eisens.

Von

Fr. Flade und H. Koch[2].

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 14. 4. 14.)

Wenn man von dem Grundgedanken ausgeht, dass der passive Zustand eines Metalls durch eine gegenüber dem aktiven Zustand veränderte chemische Oberflächenbeschaffenheit zustande kommt, so kann man erwarten, dass Stoffe, die imstande sind, diese Oberflächenbeschaffenheit in irgendeiner Weise zu beeinflussen, ein verändertes Verhalten der passiven Metalle bedingen werden. Aus dem Auftreten und der Art solcher Änderungen oder auch aus deren Ausbleiben würde man näheres über die zurzeit noch recht unbekannte Art der passiven Oberflächenbeschaffenheit erfahren können. Die vorliegende Abhandlung will ein erster Versuch sein, in dieses bisher kaum systematisch bearbeitete Gebiet einzudringen.

Solche Untersuchungen werden nun durch einige Eigenschaften des passiven Zustandes sehr erschwert. Es ist nämlich im allgemeinen nicht möglich, auch an derselben Metallprobe bei Wiederholung der Versuche unter möglichst gleichen Bedingungen mit Sicherheit immer wieder denselben Zustand zu erhalten. Es treten Unterschiede des Grades und möglicherweise auch der Art auf, deren Zustandekommen von so mannigfaltigen Bedingungen abhängig ist, dass wir zurzeit die Vorgänge nicht mit Sicherheit beherrschen. Es ist also nicht möglich,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 513 (1911).

[2]) Auszug aus dem Hauptteil der Diss. H. Koch, Marburg 1913.

bei den Versuchen von einem bestimmten sicher reproduzierbaren Zustand des Metalls auszugehen, man muss sich mit einer Annäherung an einen solchen begnügen.

Um aber doch eine möglichst sichere Grundlage in dieser Hinsicht zu haben, beschränkten wir uns bei diesen orientierenden Versuchen auf Eisen in 0·1-norm. Schwefelsäure, weil uns hier namentlich auch auf Grund früherer Untersuchungen des einen von uns, die Verhältnisse am besten bekannt waren.

Hat man in der verdünnten Schwefelsäure eine Eisenelektrode auf irgendeinem Wege passiviert, und setzt man sie einer dauernden anodischen Polarisation aus, die aber nicht so kräftig zu sein braucht, dass Sauerstoff entwickelt wird, so stellt sich nach einiger Zeit bei unveränderten Versuchsbedingungen ein stationärer Zustand ein, der durch eine bestimmte Minimalstromstärke und ein bestimmtes Elektrodenpotential charakterisiert ist. Der stationäre Zustand ist bei demselben Versuch einigermassen stabil, er wird z. B. nach einer nicht allzugrossen Änderung der Polarisationsintensität wieder erreicht. Bei solchen Änderungen bleibt auch die Stromstärke nahe konstant. Es gelingt aber nicht, bei verschiedenen Versuchen mit Sicherheit denselben stationären Zustand zu erhalten. Bei unsern Versuchen sind wir zunächst immer von einem derartigen Zustand ausgegangen und haben geprüft, ob auf Zugabe des betreffenden Stoffes zu der Schwefelsäure eine Veränderung in dem Verhalten der Elektrode zu beobachten war. Dabei muss man natürlich beachten, dass die Elektrode dauernd anodisch polarisiert wird. Die Wirkung des zugesetzten Stoffes lagert sich über die der Polarisation und die der Schwefelsäure herüber.

Es war wünschenswert, auch Versuche anzustellen, bei denen die Wirkung der Polarisation ausgeschaltet war. Öffnet man zu diesem Zweck den Stromkreis, so bleibt in der reinen Schwefelsäure die Elektrode nicht passiv, sondern wird in charakteristischer Weise aktiv, wie das der eine von uns früher ausführlich beschrieben hat[1]). Verfolgt man nämlich den Vorgang durch Beobachtung des sich ändernden Potentials, so findet man bei einen bestimmten Punkt einen plötzlichen, ruckweise einsetzenden Potentialabfall. Dieser als Umschlagspunkt (U. P.) bezeichnete Potentialpunkt bildet, wie genau festgestellt wurde, bei diesen Versuchen eine scharfe Grenze zwischen dem passiven und aktiven Zustand. Seine Lage ist nur abhängig von der Konzentration der Säure und der Temperatur, im übrigen aber bei verschiedenen Versuchen innerhalb der Fehlergrenze mit Sicherheit reproduzierbar. Er stellt gewissermassen

[1]) Vgl. die oben zitierte erste Mitteilung S. 545ff.

in dem sonst so wechselvollen Verhalten des passiven Metalls einen ruhenden Pol dar. Es war natürlich von besonderem Interesse, den eventuellen Einfluss fremder Stoffe auf die Lage des U. P. zu prüfen, da man hoffen durfte, hier die einfachsten und übersichtlichsten Ergebnisse zu erhalten. Das ein derartiger Punkt bisher nur beim Eisen bekannt ist, war für uns ein weiterer Grund, uns zunächst nur mit diesem Metall zu beschäftigen.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, die der eine von uns bei seinen frühern Untersuchungen benutzt hat. Die zu untersuchende Elektrode konnte mit veränderlicher Intensität anodisch und auch kathodisch polarisiert werden, und es konnte Stromstärke und Elektrodenpotential gemessen werden.

Nach folgenden Gesichtspunkten wählten wir die Stoffe aus, deren Einfluss auf die passiven Vorgänge geprüft werden sollte: Es lag der Gedanke nahe, dass die die Passivität bedingende Schicht durch Oberflächenkräfte beeinflusst werden könnte, und man konnte erwarten, dass oberflächenaktive Stoffe sich in irgendeiner Weise bemerkbar machen müssten. Ein derartiger Einfluss konnte jedoch nicht festgestellt werden. Es wurde aber bei diesen Versuchen gefunden, dass schwache Säuren in bestimmter Weise den Umschlagspunkt verschieben, was dann weiter verfolgt wurde. Es wurden ferner Untersuchungen mit Oxydations- und Reduktionsmitteln vorgenommen, von denen ja eine Einwirkung auf die passiven Erscheinungen von vornherein zu erwarten war. Zuletzt haben wir dann noch den Einfluss studiert den Halogenionen ausüben.

Wir gingen bei den Versuchen in der Weise vor, dass wir zunächst eine Elektrode in reiner 0·1-norm. Schwefelsäure passivierten, sie den stationären Zustand erreichen liessen und den betreffenden Stoff in verschiedenen Konzentrationen zu der Säure zusetzten und beobachteten, in welcher Weise sich Stromstärke und Potential änderte. Dann wurde festgestellt, ob und in welcher Weise der Umschlagspunkt durch die Gegenwart der betreffenden Stoffe verschoben wurde. Wegen der auch hier auftretenden guten Reproduzierbarkeit des Umschlagspunktes waren bei diesen Versuchen die sichersten und einwandfreiesten Resultate zu erwarten. Dann wurden in einigen Fällen noch Versuche in der Weise vorgenommen, dass die aktive Eisenelektrode bei Anwesenheit jener Stoffe durch anodische Polarisation passiviert wurde. Die Versuche selbst sind in der Dissertation des einen von uns ausführlich beschrieben worden. Unter Verweisung darauf sollen hier nur die wesentlichsten Resultate gegeben werden.

Oberflächenaktive Stoffe.

Unter oberflächenaktiven Stoffen versteht man bekanntlich solche, die die Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit z. B. von reinem Wasser gegen eine andere Phase mehr oder weniger stark herabsetzen. Sicher bekannt sind allerdings von solchen Erscheinungen zurzeit nur die Fälle, wo die Flüssigkeit an eine gasförmige Phase grenzt. Wie die Verhältnisse an der Berührungsfläche einer Flüssigkeit mit einem festen Stoff liegen, darüber weiss man zurzeit kaum etwas Bestimmtes. Man darf aber wohl als schliesslich einigermassen wahrscheinlich annehmen, dass Stoffe, die in der erstgenannten Art einer Grenzfläche oberflächenaktiv sind, dies auch in der zweiten Art sein werden. Sollte es sich herausstellen, dass diese Vermutung nicht richtig ist, so würden natürlich unsere Versuche keine Bedeutung besitzen.

Von oberflächenaktiven Stoffen haben wir solche benutzt, die diese Eigenschaft in besonders hohem Grade zeigen[1]): Amylalkohol, Isobutylalkohol und Isopropylalkohol. Die Versuche verliefen alle negativ. Der Zusatz dieser Stoffe zu der 0,1-norm. Schwefelsäure hatte weder auf den stationären Zustand, noch auf die Lage des Umschlagspunktes einen erkennbaren Einfluss.

Namentlich das letztgenannte Ergebnis scheint uns nicht ohne Interesse zu sein. Das spontane Aufhören der Passivität, das wir beim Umschlagspunkt beobachten, lies immerhin die Möglichkeit offen, dass Oberflächenkräfte ein wesentliches Moment bei den Existenzbedingungen der die Passivität bedingende beim U. P. ihre schützende Wirkung verlierende Oberflächenbeschaffenheit bilden würde. Wenn wir nun sehen, dass oberflächenaktive Stoffe, vorausgesetzt, dass sie tatsächlich auch hier so wirken, die Lage des U. P. nicht verschieben, so ist wohl auch ohne weitere Spekulationen über die Natur der passivierenden Schicht der Schluss gerechtfertigt, dass Oberflächenkräfte hier ohne Bedeutung für die Existenzfähigkeit sind.

Schwache Säuren.

Bei Versuchen mit oberflächenaktiven Stoffen hatten wir zuerst auch schwache organische Säuren wie Buttersäure, Valeriansäure verwandt. Wir fanden, dass durch sie der U. P. deutlich nach der unedlen Seite hin verschoben wurde. Wir dachten erst hier die von uns vermutete Wirkung der Oberflächenaktivität zu haben, was aber nicht richtig sein kann, da sie ja bei den Alkoholen ausbleibt. Die Wirkung

---

[1]) Vgl. z. B. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909. S. 63ff.

der erhöhten Konzentration der Wasserstoffionen kann es auch nicht sein, denn die würde gerade die entgegengesetzt gerichtete sein müssen. Bei der weitern Untersuchung stellte es sich heraus, dass fast alle von uns untersuchten schwachen Säuren die gleiche Wirkung zeigen. Es scheint sich also hier um eine spezifische Wirkung dieser zu handeln.

Ausser der eben erwähnten Buttersäure und Valeriansäure haben wir zunächst noch mit Heptylsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Benzoesäure gearbeitet. Am stärksten war die Verschiebung des U. P. nach der unedlen Seite bei den beiden erstgenannten Säuren. Sie betrug z. B., wenn der 0·1-norm. Schwefelsäure so viel Buttersäure zugefügt wurde, dass deren Konzentration 0·25-norm. war, bei zwei Versuchsreihen im Mittel 0·06 und 0·05 Volt. War die Konzentration der Buttersäure 2-norm., so betrug die Verschiebung 0·14 und 0·13 Volt. Die Kurve der Abhängigkeit der Verschiebung von der Konzentration der zugesetzten Säure verläuft ganz stetig, steiler im Gebiet kleinerer Konzentration, flacher in dem grösserer.

Wegen der geringen Löslichkeit der Valeriansäure liessen sich hier so hohe Konzentrationen wie bei der Buttersäure nicht erreichen. Bei den kleinen Konzentrationen waren die Verhältnisse in bezug auf die Grössenordnung der Verschiebung des U. P. und deren Abhängigkeit von der Konzentration ebenso wie bei der Buttersäure.

Bei den fünf übrigen obengenannten Säuren war der gleiche Effekt, wenn auch in geringerem Grade, doch mit Sicherheit zu beobachten. Bei Oxalsäure traten bei höhern Konzentrationen Störungen auf, die wohl mit der Reduktionswirkung der Säure zusammenhängen.

Bei Essigsäure konnten wir auch bei einer Konzentration von 5-norm. keine Verschiebung des U. P. finden. Vielleicht hat sich hier gerade die Wirkung der schwachen Säure und die der erhöhten Konzentration der Wasserstoffionen kompensiert.

Bei Phosphorsäure fanden wir zunächst bei geringern Konzentrationen den gleichen Effekt wie bei den andern schwachen Säuren mit Ausnahme der Essigsäure, eine Verschiebung des U. P. nach der unedlen Seite, die zunächst mit steigender Konzentration zunahm. Die Verschiebung erreichte aber ein Maximum, das bei etwa 1·25-norm. mit 0·08 Volt lag. Bei weiterer Konzentrationserhöhung näherte sich der U. P. wieder dem in der reinen 0·1-norm. Schwefelsäure, der aber nicht ganz erreicht wurde, 0·03 Volt bei 5-norm. Diesen Verlauf wird man ungezwungen durch die Annahme erklären können, dass zunächst die spezifische Wirkung der schwachen Säuren überwiegt, die

aber bei steigenden Konzentrationen wenigstens zum Teil durch die Wirkung der erhöhten Konzentration der Wasserstoffionen kompensiert wird.

Worauf der eigentümliche Einfluss der schwachen Säuren auf die Lage des Umschlagspunkts, der einer Erschwerung des Aktivwerdens, also einer Begünstigung des passiven Zustands entspricht, beruht, wird zurzeit sehr schwer zu sagen sein. Es dürfte sich empfehlen, die Beantwortung der Frage zurückzustellen, bis für die Erscheinung des Umschlagspunkts selbst eine brauchbare Erklärung gefunden ist.

Oxydationsmittel.

Oxydationsmittel werden ganz allgemein im Sinne einer Begünstigung des passiven Zustandes wirken. Man könnte daran denken, dass beim stationären Zustand die Minimalstromstärke durch Zugabe eines Oxydationsmittels verringert, der Grad der Passivität erhöht werden müsste. Dies ist jedoch, wie es auch durch die Versuche bestätigt wird, kaum zu erwarten. Denn im stationären Zustand ist das Potential der passiven Elektrode entsprechend der relativ sehr kleinen Minimalstromstärke sehr nahe gleich dem der Platinelektrode in der konzentrierten Chromsäurelösung, die wir bei unsern Versuchen als Gegenelektrode verwandten, es entspricht also schon einem hohen Sauerstoffpotential. Da ist kaum zu erwarten, dass die Zugabe auch von kräftigen Oxydationsmitteln eine merkliche Veränderung des stationären Zustandes herbeiführen wird.

Beim Umschlagspunkt wird ein Oxydationsmittel das Aktivwerden erschweren, es wird eine Verschiebung des Punkts nach der unedlen Seite hin bewirken. Auch dies wurde bei den Versuchen beobachtet.

Allerdings haben wir dies Ergebnis nur mit einem Oxydationsmittel der Chromsäure erhalten. In einer Lösung, die 0·125-norm. in bezug auf Chromsäure war, war der U. P. um 0·05 Volt nach der unedlen Seite gegenüber dem in der reinen 0·1-norm. Schwefelsäure verschoben[1]). Bei geringern Konzentrationen war der Unterschied kleiner, bei 0·015-norm. war er nicht mehr mit Sicherheit festzustellen. Bei höhern Konzentrationen trat die Schwierigkeit auf, dass das Unedlerwerden des Potentials so langsam erfolgte, dass eine Feststellung, ob ein U. P. auftrat, bei subjektiver Beobachtung nicht mehr möglich war. So war in einer Lösung, die 0·25-norm. in bezug auf die Chromsäure war, nach 1½ Tagen ein

[1]) Der Einfluss der erhöhten Konzentration der Wasserstoffionen, der eine Verschiebung nach der entgegengesetzten Seite bewirken würde, ist durch den des Oxydationsmittels überkompensiert.

Potential von $\varepsilon_h = -0{\cdot}024$ Volt erreicht. Die Elektrode war aktiv geworden. Ob aber dabei ein U. P. aufgetreten ist, vermögen wir nicht zu sagen. Wahrscheinlich ist es aber wohl der Fall gewesen.

Bei noch höhern Konzentrationen wird nach Öffnen des Stromkreises die Elektrode überhaupt nicht mehr aktiv. So war in einer Lösung 0·5-norm. an Chromsäure nach $1^1/_2$ Tagen ein Potential von $+0{\cdot}672$ Volt vorhanden.

Noch kräftiger ist der das Aktivwerden verhindernde Einfluss der Übermangansäure. Schon wenn man relativ sehr geringe Mengen von Kaliumpermanganat zu der 0·1-norm. Schwefelsäure gibt, bleibt die Elektrode beim Öffnen des Stromkreises passiv. Nur wenn die Zugabe so gering war, dass eine nur eben noch wahrnehmbare Rosafärbung auftrat, wurde die Elektrode aktiv. Entsprechend der geringen Konzentration des Oxydationsmittels war der U. P. nicht merklich von dem in reiner Schwefelsäure verschieden.

Man hätte vermuten können, dass die Lösungen, die das Aktivwerden verhindern, auch imstande sein würden, eine aktive Elektrode allein auch ohne Unterstützung durch anodische Polarisation zu passivieren. Dies ist jedoch nicht der Fall. Z. B. wurde das Potential einer durch kathodische Polarisation aktiv gemachten Elektrode nach Zugabe von Permanganat zwar etwas edler, ein Passivwerden trat jedoch nicht ein. Dies entspricht dem ja auch schon bei andern Gelegenheiten festgestellten Befund, dass Aktivierung und Passivierung duchaus nicht ohne weiteres reversible Vorgänge sind.

Andere Oxydationsmittel als diese beiden genannten haben wir nicht untersucht. (Über Wasserstoffsuperoxyd vgl. weiter unten.)

Reduktionsmittel.

Von einem Reduktionsmittel sollte man erwarten, dass es den Grad der Passivität, der im stationären Zustand vorhanden war, herabsetzen würde, erkennbar an einem unedlern Potential und einer höhern Stromstärke, und dass das Aktivwerden erleichtert, der U. P. nach der edlen Seite hin verschoben würde. Dieses Verhalten konnten wir jedoch nur bei der schwefligen Säure beobachten.

Ein kleiner Zusatz davon bewirkte, dass die Minimalstromstärke des stationären Zustands sofort erheblich anstieg (z. B. von $0{\cdot}008 \,.\, 10^{-4}$ auf $0{\cdot}5 \,.\, 10^{-4}$ Amp.). Entsprechend wurde auch das Potential unedler. Genaue Messungen liessen sich aber nicht anstellen, da alsbald lebhafte Schwankungen einsetzten, die nicht wieder zur Ruhe kamen. Bei vermehrtem Zusatz an schwefliger Säure wurden die Schwankungen noch

intensiver. Solche Unregelmässigkeiten lassen sich meist durch die Annahme von Unterschieden im Verhalten einzelner Stellen der Elektrodenoberfläche erklären. Derartiges mag auch hier vorgelegen haben.

Die Verschiebung des U. P. betrug in einer Lösung, die 1-norm. in bezug auf die schweflige Säure war, 0·03 Volt.

Phosphorige Säure zeigte ein anderes Verhalten. Der stationäre Zustand wurde überhaupt nicht merklich beeinflusst. Das Aktivwerden verlief aber etwas anders als in der reinen Schwefelsäure. Hier setzt nach dem Öffnen des Stromkreises zuerst ein steiler Potentialabfall ein, an den sich ein sehr viel flacheres, vielfach nahezu horizontales Stück der Zeitpotentialkurve anschliesst. Erst kurz vor dem U. P. vergrössert sich die Geschwindigkeit wieder etwas. Dieser Verlauf wurde auch bei den bisher beschriebenen Versuchen nach Zusatz der fremden Stoffe beobachtet. Bei Gegenwart von phosphoriger Säure tritt aber sofort beim Öffnen des Stromkreises ein steiler Potentialabfall bis dicht an den U. P. heran ein. Dies dauert etwa eine Sekunde. — In reiner Schwefelsäure dauert der gleiche Vorgang wesentlich länger, bis zu $2^1/_2$ Stunden haben wir beobachtet. — Das Potential bleibt dann einige Sekunden (4—8 etwa) auf einem Punkt stehen, von dem aus dann plötzlich ruckweise das Aktivwerden erfolgt. Der U. P. ist auch hier sicher reproduzierbar. Er liegt aber auffallenderweise nach der unedlen Seite hin verschoben, z. B. um 0·10 Volt in einer Lösung, die 0·3-norm. in bezug auf phosphorige Säure war. Es ist wohl berechtigt, anzunehmen, dass wir hier wieder die spezifische Wirkung der schwachen Säure haben, die die Wirkung des Reduktionsmittels, wenn sie überhaupt vorhanden war, überkompensiert.

Es liegt nahe, den abweichenden Verlauf des Potentialabfalls oberhalb des Umschlagspunkts auf die Reduktionswirkung zurückzuführen. Man kann annehmen, dass die Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode, die die Erscheinungen der sekundären Passivität bedingt, bei Gegenwart des Reduktionsmittels wesentlich schneller zerstört wird als durch die reine Schwefelsäure allein. Dass beim U. P. die von dem Reduktionsmittel zu erwartende Wirkung ausbleibt, könnte man durch die Annahme erklären, dass primäre und sekundäre Passivität durch Stoffe von sehr verschiedenem Oxydationsvermögen herbeigeführt werden. Wenigstens würde dies mit Beobachtungen übereinstimmen, die wir beim Wasserstoffsuperoxyd gemacht haben.

Als weitere Versuche mit Reduktionsmitteln haben wir noch solche mit Hydroxylamin, Schwefelwasserstoff und Blausäure angestellt. Doch konnten wir bei keinem davon irgendein positives Resultat bekommen.

Es wurde weder der stationäre Zustand, noch der U. P. dadurch beeinflusst. Dies Ergebnis scheint uns namentlich bei der Blausäure von Interesse. Man konnte hier einmal die Wirkung der schwachen Säure erwarten, aber dann konnte man auch daran denken, dass die ja besonders gegenüber Eisenverbindungen ausserordentlich intensive Neigung, komplexbildend zu wirken, sich irgendwie bemerkbar machen würde. Wenn an der Herausbildung des passiven Zustands Oxydschichten von wesentlicher Bedeutung sind, so dürften sie in Blausäure nicht oder nur sehr langsam löslich sein.

Wasserstoffsuperoxyd.

Beim Wasserstoffsuperoxyd ist natürlich zu beachten, dass es sowohl als Oxydations- wie als Reduktionsmittel wirken kann.

Unmittelbar nach Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd zu einer im stationären Zustand befindlichen Elektrode steigt die Stromstärke zu einer relativ sehr beträchtlichen Höhe an (z. B. bei 8% Wasserstoffsuperoxyd von $0 \cdot 008 \cdot 10^{-4}$ auf $0 \cdot 269 . 10^{-4}$ Amp.). Dann fällt sie aber wieder langsam ab, bis nach einiger Zeit, längstens $^1/_2$ Stunde, sich wieder ein neuer stationärer Zustand einstellt, dessen Stromstärke aber merklich grösser bleibt als bei dem ursprünglichen (bei dem Versuch, für den eben die Zahlen gegeben wurden, war sie $0 \cdot 027 . 10^{-4}$ Amp.).

Die Differenz des Potentials in dem neuen stationären Zustand von dem in dem ursprünglichen wächst mit steigender Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds in erster Annäherung geradlinig an.

An der im stationären Zustand befindlichen passiven Eisenelektrode hat man entsprechend ihrem hohen, von dem der Chromsäureelektrode nur wenig verschiedenen Potential, das Vorhandensein von Sauerstoff in relativ hoher Konzentration anzunehmen. Dieser Sauerstoff kann natürlich durch Reduktionsmittel gebunden werden. Geschieht dies, so wird dadurch der stationäre Zustand gestört, das Potential der Elektrode wird unedler. Dies hat aber andererseits zur Folge, dass die Stromstärke und damit die an der Elektrode gebildete Sauerstoffmenge zunimmt. Man sollte erwarten, dass es zur Ausbildung eines neuen stationären Zustands kommt, dem entsprechend dem vermehrten Sauerstoffverbrauch eine höhere Stromstärke zukommen würde. Ob durch ein Reduktionsmittel ein derartiger Effekt in merklicher Weise herbeigeführt wird, ist eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit. Wir fanden oben, dass manche Reduktionsmittel überhaupt keine Wirkung in dieser Hinsicht ausüben. Bei der schwefligen Säure trat zwar die Erhöhung der Stromstärke ein, aber ein neuer stationärer Zustand wollte sich nicht

einstellen, was wir auf störende Einflüsse sekundärer Art zurückführen wollten. Hier beim Wasserstoffsuperoxyd liegen die Verhältnisse noch anders: Wir finden eine sofort eintretende Erhöhung der Stromstärke, die dann allmählich wieder herunter geht. Man muss daraus schliessen, dass die Geschwindigkeit, mit der das jetzt als Reduktionsmittel wirkende Wasserstoffsuperoxyd mit dem an der passiven Elektrode vorhandenen Sauerstoff reagiert, im Anfang relativ gross ist; dann aber allmählich wieder zurück geht. Von K. Bornemann[1]) ist gefunden worden, dass die die Wasserstoffsuperoxydzersetzung katalytisch beschleunigende Wirkung des Platins durch Wasserstoffsuperoxyd selbst herabgesetzt wird. Analog kann man auch bei unsern Versuchen annehmen, dass die Oberfläche der im stationären Zustand befindlichen passiven Elektrode sich zunächst in einem Zustand befindet, bei dem eine relativ schnelle Umsetzung der Sauerstoffbeladung mit Wasserstoffsuperoxyd erfolgt, dass aber durch den Einfluss des Wasserstoffsuperoxyds selbst die Oberfläche eine Beschaffenheit erhält, in der die genannte Reaktion sich immer langsamer vollzieht, bis es schliesslich zu einem stationären Zustand kommt, in dem die Stromstärke beträchtlich kleiner ist als unmittelbar nach Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds. Bei geringern Konzentrationen ist diese Stromstärke nur um einen geringen Betrag grösser als in der reinen Schwefelsäure.

Der eine von uns hatte früher gefunden[2]), dass bei Eisenelektroden im stationären Zustand die Stromstärke bei Änderungen der Polarisationsintensität weitgehend konstant blieb, während das Elektrodenpotential sich änderte. Das Gleiche konnte auch bei dem stationären Zustand beobachtet werden, der sich nach Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds eingestellt hatte.

Auf den Umschlagspunkt wirkte das Wasserstoffsuperoxyd wie ein Oxydationsmittel ein. Er wurde nach der unedlen Seite hin verschoben, und zwar um so mehr, je höher die Konzentration war. War diese jedoch grösser als 1 $^0/_0$, so wurde die Elektrode überhaupt nicht mehr freiwillig aktiv.

Der Potentialabfall nach Öffnen des Stromkreises verlief etwas anders als in der reinen Schwefelsäure. An Stelle einer erst steilen, dann flachen Kurve bekam man jetzt eine einigermassen geradlinige, die bei hoher Konzentration ziemlich steil, bei kleiner flacher verlief. Der ganze Vorgang vollzog sich auch wesentlich schneller als in der reinen Schwefelsäure.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 673 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 528 ff. (1911).

Die Verschiebung des Umschlagspunkts ist die von einem Oxydationsmittel zu erwartende, das Aktivwerden wird erschwert. Dies Ergebnis scheint mir für die Theorie der Passivität, und zwar besonders für die Ansichten, die man sich über die Beschaffenheit der schützenden Schicht zu machen hat, die beim Umschlagspunkt verschwindet, und die man als Ursache der primären Passivität anzusehen hat, nicht ohne Bedeutung zu sein. Würde diese Schicht nämlich aus einer Oxydhaut von dem Charakter eines Superoxyds bestehen, so hätte man umgekehrt erwarten müssen, dass Wasserstoffsuperoxyd als Reduktionsmittel wirkt, dass das Aktivwerden erleichtert würde. Schon aus der Tatsache, dass Sauerstoff der Luft primäre Passivität herbeiführt, war wohl zu entnehmen, dass es sich dabei kaum um eine superoxydartige Schicht handelt, dies findet durch meine Versuche eine erwünschte Bestätigung. Als Reduktionsmittel scheint sich das Wasserstoffsuperoxyd während des Potentialabfalls nach Öffnen des Stromkreises zu betätigen, denn es bewirkt hier ebenso wie die phosphorige Säure eine erhebliche Beschleunigung des Vorgangs. Es bestätigt sich der schon dort ausgesprochene Gedanke, dass primäre und sekundäre Passivität durch Stoffe von sehr verschiedener Intensität des Oxydationsvermögens bedingt sein müssen, denen gegenüber Wasserstoffsuperoxyd einmal als Oxydationsmittel wirkt, indem es das Verschwinden der primären Passivität erschwert, und andererseits als Reduktionsmittel, indem es das Verschwinden der sekundären Passivität erleichtert.

Halogenwasserstoffsäuren.

Es ist schon sehr früh beobachtet worden, dass Salzsäure und auch die andern Halogenwasserstoffsäuren die Passivität ungünstig beeinflussen. Sie verhindern oder erschweren wenigstens das Passivwerden und bewirken, dass ein passives Metall unter Bedingungen aktiv wird, bei denen es bei Abwesenheit von Halogenionen passiv geblieben wäre. So wird z. B. eine Eisenelektrode, die sich im stationären Zustand befindet, nach Zugabe von auch schon sehr geringen Mengen Salzsäure — die kleinste Konzentration, mit der wir Versuche ausgeführt haben, war 0·0005-norm. — zu der 0·1-norm. Schwefelsäure bei geschlossenem Stromkreis aktiv. Ebenso wirken auch Brom- und Jodwasserstoffsäure.

Der zeitliche Verlauf des Aktivwerdens lässt sich recht gut durch Beobachtung des Potentialabfalls verfolgen. Ganz charakteristisch ist dabei eine lange Induktionszeit. Das Potential ändert sich nicht sofort nach Zugabe der Salzsäure. Erst nach einiger Zeit setzt ein erst langsames, dann schneller verlaufendes Unedlerwerden des Potentials ein,

wobei gelegentlich auch Schwankungen auftreten können, bis dann schliesslich ziemlich schnell ein Potential erreicht wird, das unter den betreffenden Versuchsbedingungen dem aktiven Zustand der Elektrode entspricht.

Der ganze Vorgang dauert im allgemeinen um so länger, je geringer die Konzentration der Halogenwasserstoffsäure ist. Jedoch gilt dies eigentlich nur für die Induktionszeit. Der schneller verlaufende Potentialabfall währt auch bei den verschiedenen Konzentrationen etwa die gleiche Zeit. Die einzelnen Versuche zeigen in ihrem individuellen Verlauf Unterschiede voneinander, die wohl auf Einflüsse sekundärer Art, Vorgeschichte der Elektrode, Dauer des passiven Zustands u. a. m. zurückzuführen sind. Die zum Schluss sehr schnell einsetzende Änderung des Potentials deutet darauf hin, dass auch hier ein Vorgang auftritt, der dem vergleichbar ist, der sich beim Umschlagspunkt vollzieht[1]). Die genaue Feststellung des Punkts der beginnenden schnellen Potentialänderung war aber nicht möglich, da die Änderungsgeschwindigkeit schon vorher zu gross gegenüber der Einstellungszeit des bei den Messungen benutzten Galvanometers war. Die Lage dieser Punkte dürfte auch kaum von besonderem Interesse sein, da sie vermutlich von der im gegebenen Augenblick vorhandenen, ebenfalls mit gewöhnlichen Hilfsmitteln nicht messbaren Stromstärke abhängig gewesen sein wird.

Wir haben auch versucht, den wirklichen Umschlagspunkt an der stromfreien Elektrode bei Gegenwart von Chlorionen zu messen. Dies gelang jedoch nur bei der kleinsten Konzentration 0·0005, doch konnte keine merkliche Verschiebung festgestellt werden. Bei höhern Konzentrationen erfolgen die dem U. P. vorangehenden Änderungen zu schnell.

Eine genauere Erörterung, in welcher Weise die Halogene die Aktivierung des Eisens herbeiführen, lässt sich natürlich wegen der Unsicherheit über die Art der chemischen Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche im passiven Zustand auf den beschriebenen Versuchen nicht aufbauen. Als Grundgedanke ist wohl der eines katalytischen Einflusses anzunehmen, dass durch die Halogenionen oder auch durch das freie Halogen, das sich an der passiven Elektrode bilden kann, die Geschwindigkeiten einer oder mehrerer der Reaktionen, die sich an

[1]) In der Diss. Koch wird S. 87 an der diesbezüglichen Stelle gesagt, dass der Umschlagspunkt selbst auftrete. Das ist natürlich nicht richtig, da mein Begriff des U. P. nur für Vorgänge an einer praktisch stromfreien Elektrode definiert ist. Ich möchte das Versehen hier berichtigen.

der Elektrode im stationären Zustande vollziehen, geändert werden. Bei der Beobachtung des Aktivwerdens bei geöffnetem Stromkreis in reiner Schwefelsäure wurde gefunden, dass dieser Vorgang im allgemeinen um so länger dauert, je länger die Elektrode vorher im passiven Zustand gewesen ist, und zwar bezieht sich diese längere Dauer so gut wie ausschliesslich auf das Gebiet, in dem nur eine ganz langsame Abnahme des Potentials erfolgt. Wir haben also anzunehmen, dass im stationären Zustand die Schichten, die wir für die sekundäre Passivität verantwortlich machen wollten, ihre Dicke allmählich vermehren, ohne dass dadurch eine Änderung im stationären Zustand selbst herbeigeführt wird. Bei der Einwirkung der Halogene kann man dann annehmen, dass während der Induktionszeit erst diese Schichten zum Verschwinden kommen, und zwar zunächst wieder ohne Änderung im Potential. Erst wenn diese Schicht zum grössten Teil abgetragen ist, setzt das schnellere Abfallen des Potentials ein. Von Wichtigkeit ist auch die Tatsache, dass die Lage des Umschlagspunkts wenigstens durch die kleinern Konzentrationen, bei denen uns eine Beobachtung möglich war, nicht verschoben wurde, obgleich die gleiche Konzentration sehr wohl die Aktivierung auch bei geschlossenem Stromkreis herbeiführte. Das stützt von neuem die Ansicht, dass beim Umschlagspunkt eine Schicht bestimmter Zusammensetzung ihre schützende Wirkung spontan verliert, und dass es sich nicht nur um eine sehr steile Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit handelt. Denn es wäre sehr wahrscheinlich, dass durch das Halogen auch die Geschwindigkeit dieser Reaktion geändert würde, und der Umschlagspunkt dementsprechend an einer andern Stelle liegen müsste.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Ergebnisse unserer Untersuchungen sind folgende:

1. Stark oberflächenaktive Stoffe üben keinen Einfluss auf die Passivität aus.

2. Eine Anzahl schwächerer Säuren verschiebt den Umschlagspunkt nach der unedlen Seite. Eine Erklärung dieses Verhaltens kann zurzeit noch nicht gegeben werden.

3. Oxydationsmittel begünstigen, wie es zu erwarten war, die Passivität; sie verhindern entweder das Aktivwerden ganz oder verschieben den Umschlagspunkt nach der unedlen Seite.

4. Einige Reduktionsmittel üben einen ungünstigen Einfluss auf die Passivität aus, doch äussert er sich nicht überall in gleicher Weise. Andere Reduktionsmittel lassen eine Einwirkung nicht erkennen.

5. Wasserstoffsuperoxyd wirkt einmal als Reduktionsmittel, es erhöht die Stromstärke des stationären Zustands. Dieser Einfluss ist erst kräftig, nimmt aber mit der Zeit wieder ab. Der Umschlagspunkt wird durch Wasserstoffsuperoxyd nach der unedlen Seite verschoben, es wirkt hier wie ein Oxydationsmittel.

6. Halogenionen machen passive Eisenelektroden aktiv unter Bedingungen, bei denen sie bei Abwesenheit derselben passiv geblieben wären. Der Vorgang verläuft in charakteristischer Weise mit einer Induktionszeit.

Über eine dritte (und vierte) Schwefelmolekülart.

(IV. Mitteilung.)

Über den Schwefel von Engel.

Von

A. H. W. Aten.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 4. 14.)

1. Einleitung.

Von Engel[1]) ist eine Schwefelform beschrieben worden, welche in ihren physikalischen und kristallographischen[2]) Eigenschaften von dem rhombischen, monoklinen und perlmutterartigen, sowie von dem gewöhnlichen „amorphen" Schwefel S_μ verschieden ist.

Dieselbe entsteht, wenn man bei Zimmertemperatur mit HCl gesättigte Salzsäure in Eis abkühlt, die Hälfte ihres Volumens an gesättigter $Na_2S_2O_3$-Lösung zusetzt, das abgeschiedene Chlornatrium abfiltriert und das Filtrat mit Chloroform ausschüttelt. Man erhält so eine gelbe Lösung, welche bei der Abkühlung oder beim Verdampfen orangegelbe Schwefelkristalle absetzt, welche, wie erwähnt, von den bekannten Schwefelformen verschieden sind.

Weil eine Beziehung vermutet wurde zwischen dem Schwefel von Engel und der von mir[3]) angenommenen dritten Schwefelform, so habe ich den Schwefel von Engel (im folgenden stets als S. E. bezeichnet) von neuem und besonders auf seine Löslichkeit untersucht.

2. Darstellung des S. E.

Während Engel zur Lösung des S. E. Chloroform benutzte, wurde hier stets Toluol angewandt, weil bei den frühern Untersuchungen[3]) neben CS_2 Toluol als Lösungsmittel gebraucht wurde. Es wurden gewöhnlich 300 ccm HCl, spez. Gew. 1·19, auf 0° abgekühlt, dann 150 ccm gesättigter $Na_2S_2O_3$-Lösung von Zimmertemperatur zugesetzt, wobei die Mischung sich auf etwa 10° erwärmte. Das abgeschiedene $NaCl$ wurde

[1]) Compt. rend. **112**, 866 (1891).
[2]) Friedel, Compt. rend. **112**, 834 (1891).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 1 (1913).

abfiltriert. Das anfangs farblose Filtrat wurde in einen Scheidetrichter gebracht und mit 120 ccm Toluol versetzt. Dann wurden beide Flüssigkeiten wiederholt durchgeschüttelt. Die wässerige Lösung färbt sich schnell gelb, die gelbe Farbe geht beim Schütteln teilweise in das Toluol über, und nach einiger Zeit beginnt die wässerige Flüssigkeit sich durch abgeschiedenen Schwefel zu trüben. Dann wurde die trübe Flüssigkeit abgelassen und das Toluol durch ein trockenes Filter filtriert. Die so erhaltene Toluollösung riecht stark nach SO_2. Letzteres wurde bei den zunächst beschriebenen Versuchen nicht entfernt.

Während die wässerigen Lösungen sich leicht mit Toluol ausschütteln lassen, gelingt dies nicht mit CS_2. Bei Zusatz von CS_2 scheidet sich sofort eine grosse Menge Schwefel ab, welcher den Schwefelkohlenstoff einschliesst, so dass derselbe sich äusserst schwierig absetzt. Die Untersuchung musste dadurch auf die Löslichkeitsbestimmungen in Toluol beschränkt werden.

3. Löslichkeit des S. E. in der ursprünglichen Flüssigkeit.

Die oben erhaltenen, stark gelb gefärbten und SO_2 enthaltenden Lösungen scheiden schon bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit den S. E. ab. Der sich abscheidende Körper ist reiner Schwefel und nicht eine Schwefelverbindung, wie schon von Engel gezeigt wurde. Um dies auch für den von mir erhaltenen S. E. festzustellen, wurde derselbe nach Waschen mit Toluol an der Luft getrocknet und gewogen. Dann wurde derselbe geschmolzen, wobei sich eine Mischung von S_λ und S_μ bildet. Bei dieser Operation fand in zwei Versuchen ein Gewichtsverlust von 0·1, bzw. 0·2 % statt. Diese geringe Gewichtsabnahme rührt wahrscheinlich von einer geringen Menge Toluol her, welche noch in der lufttrockenen Substanz enthalten war.

Die Abscheidung von S. E. wird durch Kratzen der Glaswand beschleunigt. Vermeidet man dieses Kratzen, so lässt sich leicht der Totalschwefelgehalt der Lösungen bestimmen, bevor der S. E. auskristallisiert ist. Nachdem dies geschehen war, wurden die Lösungen bei 0° gerührt. Ein Teil des anwesenden S. E. scheidet sich ab, welche Abscheidung nach 1 oder 2 Stunden beendet ist, wie folgende Versuche zeigen:

	I		II
Totalschwefelgehalt	2·31 %		2·59 %
Löslichkeit bei 0°			
Nach 1 Stunde	2·11 %	Nach 2 Stunden	1·55 %
„ 5 Stunden	2·13 %	„ 4 „	1·56 %
		„ 23 „	1·56 %

Weiter zeigen diese Versuche, dass, obwohl der Bodenkörper und die Temperatur gleich sind, der Schwefelgehalt der Lösung verschieden ist.

Nun rührt der Schwefelgehalt dieser Lösungen nicht nur vom S. E. her, sondern auch von andern Schwefelarten, welche diese Lösung enthalten kann. In erster Linie ist dabei S_λ zu berücksichtigen. Es kann sich aus $Na_2S_2O_3$ und HCl eine gewisse Menge S_λ bilden, welche bei verschiedenen Versuchen verschieden ist. Wenn diese Menge die Löslichkeit des rhombischen Schwefels nicht übersteigt, so bleibt derselbe in Lösung, und die in der Lösung vorhandene Menge Schwefel wird demnach vom S_λ-Gehalt der Flüssigkeit abhängen, solange dieselbe nicht an rhombischem Schwefel gesättigt ist.

4. Schwefelgehalt der Lösungen, welche bei 0° an S. E. und an rhombischem Schwefel gesättigt sind.

Um auch den Gehalt der Lösungen an S_λ konstant zu erhalten, wurde ein Überschuss rhombischen Schwefels zugesetzt, so dass die Lösung auch an diesem Körper gesättigt war. Dann wurde wieder der Schwefelgehalt der bei 0° gesättigten Lösungen bestimmt. Es zeigte sich dabei, dass auch jetzt bei verschiedenen Versuchen der Schwefelgehalt verschieden war. Folgende Versuche lassen dies erkennen:

	I	II	III	IV
Totalschwefelgehalt	—	2·59 %	3·17 %	3·52 %
Löslichkeit bei 0°				
Bodenkörper S. E.	1·77 %	1·55 %	2·01 %	2·28 %
Bodenkörper S. E. + rhomb. *S*	2·35 %	1·96 %	2·40 %	2·63 %

Nehmen wir an, dass hier die festen Phasen S. E. und rhombischer Schwefel vorhanden sind, so besteht das System aus drei Phasen (zwei festen Schwefelformen und Lösung) während der Druck und die Temperatur konstant sind. Das System ist nach obigen Versuchen nicht nonvariant, es enthält also mehr als drei Komponenten.

Es muss aber noch gezeigt werden, dass tatsächlich zwei feste Phasen vorhanden sind, m. a. W., dass S. E. und S_λ keine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden.

5. S. E. bildet mit rhombischem S_λ keine stetige Reihe von Mischkristallen.

Wenn hier als Bodenkörper nicht S. E. und rhombischer Schwefel getrennt, sondern als Mischkristall vorliegen, so wird die Zusammensetzung der Lösung von der Zusammensetzung des Bodenkörpers ab-

hängig sein. Man wird daher eine andere Löslichkeit beobachten, je nachdem man zu der **gleichen** Lösung mit der **gleichen** Menge S.E. mehr oder weniger S_λ zusetzt. Folgende Versuche zeigen, dass die Löslichkeit unabhängig von der zugegebenen Menge S_λ ist.

Es wurde zu Teilen der gleichen Lösung 1, 2 und 3 % S_λ gegeben und 2 Stunden bei 0° gerührt. Die Löslichkeit war 2·29, 2·30 und 2·29 % *S*. Zu einer andern Lösung wurde 3 % S_λ zugesetzt, einmal, bevor S. E. kristallisiert war, ein anderes Mal, nachdem der S. E. sich abgesetzt hatte. Die Löslichkeit war hier 2·41, bzw. 2·40 % *S*. Bei Zusatz von 25 % S_λ war die Löslichkeit 2·38 % *S*.

Ausser durch diesen Versuchen wird die Anwesenheit zweier Bodenkörper durch die mikroskopische Beobachtung bewiesen, welche leicht die Kristalle von S. E. und rhombischem Schwefel nebeneinander erkennen lässt.

6. Die Lösung von Engel enthält (wenigstens) noch eine dritte Schwefelform.

Der unter 4. gezogene Schluss, dass in der Lösung mehr als drei Komponenten enthalten sind, muss also aufrecht erhalten werden. Wenn man vorläufig von dem vorhandenen SO_2 als Komponente absieht, so muss man noch ein drittes Schwefelmolekül in der Lösung annehmen. Folgender Versuch bestätigt diesen Schluss:

Es wurde eine Lösung von S.E. hergestellt, mit 3·56 % Gesamtschwefel. Die Löslichkeit mit S. E. als Bodenkörper war bei 0° 2·29 %, mit S.E. und rhombischem Schwefel als Bodenkörper 2·51 %. Dann wurde die Lösung mit der Hälfte ihres Volumens reinem Toluol verdünnt. Jetzt betrug die Löslichkeit mit S. E. als Bodenkörper 1·72 %, mit S.E. + rhombischem Schwefel 2·17 %.

Es ist also nach Zusatz von Toluol die Löslichkeit bei 0° gesunken, während die **gleichen** Bodenkörper vorhanden sind. Es folgt daraus, dass eine Schwefelform in der Lösung vorhanden ist, welche sich nicht im Bodenkörper befindet.

7. Löslichkeit von S. E. und rhombischem Schwefel in reinem Toluol.

Auch ist die Löslichkeit von S.E. und rhombischem Schwefel in Toluol zu klein, um Lösungen von so hohem Schwefelgehalt zu geben, als man nach der Methode von **Engel** erhalten kann. Die Löslichkeit des rhombischen Schwefels in Toluol beträgt bei 0° nach frühern Bestimmungen 0·92 %. Die Löslichkeit von S. E. wurde bestimmt, indem die abgeschiedenen Kristalle, nachdem die Mutterlauge abgegossen war,

mit Toluol gewaschen wurden, und dann bei 0° mit Toluol gerührt wurden.

Die Löslichkeit betrug bei einem Versuche: Nach 1h 30 0·56 %, nach 3h 45 0·54 %. Bei andern Versuchen wurde gefunden 0·54 % und 0·53 %. Man kann also die Löslichkeit des S. E. bei 0° in Toluol gleich 0·54 % setzen. Zu gleicher Zeit zeigen diese Versuche, dass drei verschiedene Präparate von S. E. die gleiche Löslichkeit besitzen. Der S. E. ist daher als ein Körper konstanter Zusammensetzung zu betrachten.

Für die Löslichkeit des S. E. und rhombischen Schwefels zusammen, berechnet man mit diesen Zahlen 1·46 % S, während durch einen Versuch 1·47 und 1·48 % gefunden wurde. Es findet also kaum eine merkliche Löslichkeitsbeeinflussung statt.

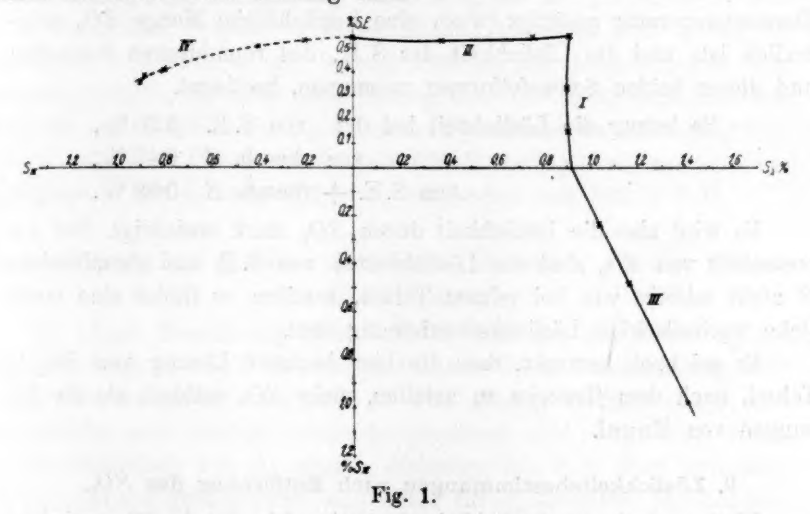


Fig. 1.

Die Löslichkeitskurven von S_λ in Mischungen von S. E. und Toluol und von S. E. in Mischungen von S_λ und Toluol sind fast gerade Linien, wie untenstehende Werte zeigen:

% S. E.	Löslichkeit von S_λ	% S_λ	Löslichkeit von S. E.
0·00	0·92	0·00	0·54
0·15	0·91	0·38	0·53
0·33	0·90	0·76	0·54
0·54	0·93	0·93	0·54

Diese Kurven sind in Fig. 1 gezeichnet worden und mit I und II angedeutet.

Weil nun die Löslichkeit von S. E. + rhombischem S in reinem Toluol nur 1·48 % beträgt, und hier Löslichkeiten bis 2·63 % gefunden

wurden, kann der Schwefelgehalt nicht bloss von S. E. und S_λ herrühren.

Es ist hierbei aber ein Umstand ausser acht gelassen, nämlich dass die ursprünglichen Lösungen SO_2 enthalten, während die Zahlen für die Löslichkeiten von S. E. und rhombischem S sich auf reines Toluol beziehen. Wenn nun durch SO_2 die Löslichkeit dieser beiden Schwefelformen erhöht wurde, so wäre es möglich, Lösungen herzustellen, welche mehr als 1·48 % S enthalten.

8. Die Anwesenheit von SO_2 erniedrigt die Löslichkeit des Schwefels.

Es wurden deshalb einige Versuche angestellt, um den Einfluss des SO_2 auf die Löslichkeit zu prüfen. Es wurde Toluol mit SO_2 bei Zimmertemperatur gesättigt (wozu eine beträchtliche Menge SO_2 erforderlich ist) und die Löslichkeit des S. E., des rhombischen Schwefels, und dieser beiden Schwefelformen zusammen, bestimmt.

Es betrug die Löslichkeit bei 0°: von S. E. 0·30 %,
von rhomb. S 0·47 %,
von S. E. + rhomb. S 0·88 %.

Es wird also die Löslichkeit durch SO_2 stark erniedrigt. Bei Anwesenheit von SO_2 sind die Löslichkeiten von S. E. und rhombischem S nicht additiv wie bei reinem Toluol, sondern es findet eine merkliche wechselseitige Löslichkeitserhöhung statt.

Es sei noch bemerkt, dass die hier benutzte Lösung von SO_2 in Toluol, nach dem Geruche zu urteilen, mehr SO_2 enthielt, als die Lösungen von Engel.

9. Löslichkeitsbestimmungen nach Entfernung des SO_2.

Weil nach 8. die Löslichkeit des Schwefels durch SO_2 erniedrigt wird, wird man zu der Annahme gezwungen, dass die Lösung noch eine dritte Schwefelform enthält, welche wir vorläufig mit S_x bezeichnen wollen. Doch schien es wünschenswert, diesen Schluss noch einmal zu bestätigen durch Löslichkeitsbestimmungen in Lösungen von Engel, aus welchen das SO_2 entfernt war. Dies geschah durch Schütteln der Toluollösung mit Kalilösung. Hierbei scheidet sich eine gewisse Menge S_μ ab. Diesen Übelstand kann man nicht ganz umgehen, wohl aber verringern durch Ausschütteln mit möglichst verdünnter, mit Eis gekühlter Kalilauge. Es wurde nun in einem Teile dieser Lösung die Löslichkeit bei 0° bestimmt, bevor das SO_2 entfernt war, und in einem andern Teile, nachdem das SO_2 ausgeschüttelt worden war. Die Resultate sind folgende:

	Bevor	Nach
	Entfernung des SO_2	
Totalschwefelgehalt	3·52 %	3·26 %
Löslichkeit bei 0°		
Bodenkörper S. E.	2·28 %	2·50 %
Bodenkörper S. E. + rhomb. S	2·63 %	2·71 %

Zunächst ersieht man aus diesen Werten, dass die Löslichkeit ohne SO_2 grösser ist als mit SO_2, wie es auch der Fall sein muss.. Zweitens zeigt sich, dass die Schwefelmenge, welche durch das Kali entfernt ist, nicht sehr beträchtlich ist und etwa 0·25 % beträgt. Bei andern Versuchen war diese Menge allerdings grösser, sogar bis 1 %. Drittens erlaubt die Bestimmung ohne SO_2, die Mengen S. E., S_λ und S_x zu bestimmen, welche in dieser Lösung enthalten sind. Denn die Löslichkeit von S. E. + $S_{rh.}$ beträgt 1·48 %, der Schwefelgehalt war hier aber 2·71 %, es muss diese Lösung also 1·23 % S_x enthalten. Die Zunahme der Löslichkeit durch einen Überschuss an S_λ betrug hier 0·21 %, während dessen Löslichkeit 0·92 % beträgt, es war also ursprünglich in der Lösung 0·71 % S_λ vorhanden und 1·32 % S. E.

10. Berechnung der gelösten Menge S. E., S_λ und S_x aus den Werten der Löslichkeiten.

Die obige Berechnung setzt voraus, dass der anwesende S_x die Löslichkeit von S_λ und S. E. nicht beeinflusst. Diese Voraussetzung wird jedoch nicht zutreffen, denn unter 17 wird gezeigt werden, dass S_x und S_π einander sehr ähnlich, vielleicht identisch sind. Nun wird durch S_π die Löslichkeit von S_λ erhöht, diejenige von S. E. aber erniedrigt (18, 26), und das gleiche kann man daher für S_x erwarten. Die Löslichkeitskurven von S_λ in Mischungen von S. E. und Toluol und von S. E. in Mischungen von S_λ mit Toluol sind unter 7. bestimmt worden. Dies sind die Kurven I und II in Fig. 1.

Die Löslichkeitskurve von S_λ in Mischungen von S_π und Toluol ist die Kurve III (man vgl. 18), während die Kurve IV die Löslichkeit von S. E. darstellt in Mischungen von S_π mit Toluol, welche auch an S_λ gesättigt sind.

Wenn man nun den Gehalt an S_π, S. E. und S_λ berechnet in der Voraussetzung, dass die Löslichkeit von S. E. und S_λ in Lösungen von S_π den gleichen Wert hat, als in reinem Toluol, so geschieht dies in folgender Weise:

Ist a der Gesamtschwefelgehalt einer Lösung, b die Löslichkeit von S_λ bei 0°, und c die Löslichkeit von S_λ + S. E. bei 0°, so ist:

$$S_\pi = c - 1{\cdot}47; \quad (1)$$

$$\text{S. E.} + S_\pi = b - 0{\cdot}92; \quad (2)$$

$$S_\lambda + \text{S. E.} + S_\pi = a. \quad (3)$$

Diese Werte geben dann nicht den wahren Gehalt an S_λ, S. E. und S_π, denn die Kurven in Fig. 1 zeigen, dass die Löslichkeit von S_λ durch S_π erhöht wird, die Löslichkeit von S. E. erniedrigt wird. (Letzteres ist allerdings nicht ganz sicher, denn die Kurve IV ist berechnet worden aus dem Schwefelgehalte von Lösungen, die an S. E. und S_λ gesättigt sind, bei verschiedenem S_π-Gehalt. Da nun aber ohne S_π, S_λ und S. E. ihre Löslichkeit nicht beeinflussen, so ist es wahrscheinlich, dass dies auch bei Anwesenheit von S_π nicht der Fall sein wird. Wenn dies zutrifft, so ist der aus Kurve IV berechnete S. E.-Gehalt richtig.) Um nun den wahren S_π-Gehalt von Lösungen zu finden, welche kein S. E. enthalten, hat man, nach 18, den S_π-Gehalt mit 0·68 zu multiplizieren.

Um aus dem Werte der Löslichkeit von S. E. + S_λ in Lösungen von S_π den S_π-Gehalt zu finden, muss man nach Kurve IV nicht:

$$S_\pi = c - 1{\cdot}47$$

setzen, sondern: $S_\pi = c - (1{\cdot}47 + \varDelta)$,

weil die Löslichkeit von S_λ + S. E. in S_π nicht 1·47 ist, wie in reinem Toluol. Den wahren S_π-Gehalt findet man dann durch:

$$WS_\pi = 0{\cdot}68\,[c - (1{\cdot}47 + \varDelta)] = 0{\cdot}68\,c - 1{\cdot}00 - 0{\cdot}68\,\varDelta. \quad (4)$$

$$W\text{S. E.} = \text{S. E.} + \varDelta. \quad (5)$$

$$WS_\lambda = a - WS_\pi - W\text{S. E.} \quad (6)$$

Und man berechnet also den wahren Gehalt an S_π, S. E. und S_λ aus dem aus 1., 2. und 3. gefundenen nach:

$$WS_\pi = 0{\cdot}68\,S_\pi - 0{\cdot}68\,\varDelta,$$

$$W\text{S. E.} = \text{S. E.} + \varDelta,$$

$$WS_\lambda = S_\lambda + 0{\cdot}32\,S_\pi - 0{\cdot}32\,\varDelta.$$

Für $\varDelta$ findet man aus Kurve IV in Fig. 1 folgende Werte:

% WS_π:	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8	0·9
$\varDelta$ in %:	— 0·01	— 0·02	— 0·03	— 0·04	— 0·05	— 0·08	— 0·10	— 0·13	— 0·17

In den meisten Fällen, wo es sich um die Vergleichung des S_π-Gehalts verschiedener Lösungen handelt, braucht man nicht den wahren S_π-Gehalt zu kennen. Derselbe ist deshalb gewöhnlich nicht angegeben worden, sondern der Wert, den man aus $S_\pi = c - 1{\cdot}47$ berechnet. So auch für S. E. und S_λ. Wenn die wahren Werte von S_π, S. E. und

S_λ benutzt werden, so sind dieselben stets durch WS_π, WS. E. und WS_λ angegeben.

11. Änderung der Zusammensetzung der Lösung durch Behandlung mit Kali.

Nach 10 liessen sich also die Mengen S_λ, S. E. und S_x in der SO_2-freien Lösung berechnen. In Lösungen mit SO_2 ist dies nicht möglich, weil die Löslichkeit vom SO_2-Gehalt abhängt. Es lassen sich somit die unter 9 erwähnten Versuche mit und ohne SO_2 nicht vollständig miteinander vergleichen.

Doch lässt sich sagen, dass bei Anwesenheit von SO_2 die Löslichkeit von S_λ kleiner ist als 0·92 %. Nun fand in der SO_2-haltigen Lösung durch Zusatz von festem S_λ eine Löslichkeitserhöhung von 0·35 % statt. Die ursprüngliche Lösung enthielt also weniger S_λ als 0·57 %. Die mit Kali behandelte Lösung enthielt aber 0·71 % S_λ, es hat also durch das Schütteln mit Kali eine Bildung von S_λ stattgefunden. Die Bildung von S_λ zeigte sich noch deutlicher bei einer andern Lösung, die mit Kali behandelt worden war. Dieselbe schied nämlich bei 0° kein S. E. ab, sondern S_λ. Bei Lösungen, welche nicht mit Kali behandelt worden waren, wurde dies niemals beobachtet.

Es fragt sich nun, ob durch Schütteln mit Kali S. E. oder S_x oder beide in S_λ verwandelt werden. Diese Frage lässt sich in folgender Weise beantworten.

Wenn man eine Lösung von Engel mit Kali behandelt, bis das SO_2 entfernt worden ist, so kann man durch die Bestimmung der Totalschwefelmenge und die Löslichkeit von S_λ und S. E. in dieser Lösung die Mengen S_λ, S. E. und S_x berechnen, welche darin enthalten sind. Wenn man nun diese Lösung wieder mit Kali schüttelt und nachher die gleichen Bestimmungen wiederholt, so ergibt der Unterschied der gefundenen Werte die verschwundenen Mengen S. E. und S_x und die gebildeten Mengen S_λ und S_μ.

Etwas einfacher werden die Bestimmungen, wenn man für die erste Lösung eine solche benutzt, welche an S_λ und S. E. gesättigt ist. Die Zusammensetzung der Lösung ist dann durch eine Löslichkeitsbestimmung bei 0° bekannt. Auch ist man in diesem Falle davor sicher, dass nach Behandlung mit Kali die Lösung an S. E. ungesättigt ist, während sonst die Lösung an S. E. und S_λ beide gesättigt sein kann, wodurch der Versuch wertlos ist.

In dieser Weise wurde eine Anzahl Versuche gemacht, wobei dafür gesorgt wurde, dass beim ersten Schütteln mit Kali die Lauge

verdünnt und mit Eis gekühlt war, weil sich sonst zuviel S. E. zersetzt. Als die Lösung zum zweiten Male mit Kali behandelt wurde, wurde dazu eine stärkere, nicht gekühlte Lösung benutzt. Die Resultate sind in untenstehender Tabelle angegeben worden.

Versuchs-nummer	Mit Kali behandelt	Total S	Löslichkeit bei 0° S. E.	Löslichkeit bei 0° S_λ	Löslichkeit bei 0° S. E. + S_λ	% S_λ	% S. E.	% S_x
1a	einmal	3·37	2·68	—	2·73	0·88	1·24	1·25
1b	zweimal	3·03	2·66	—	2·66	—	—	1·18
1c	dreimal	2·81	—	2·33	2·47	1·40	0·42	0·99
2a	einmal	—	2·54	—	2·53	0·93	0·55	1·06
2b	zweimal	2·49	—	2·18	2·42	1·24	0·31	0·94
3a	einmal	—	2·66	—	2·78	0·81	0·55	1·30
3b	zweimal	2·52	—	2·10	2·45	1·35	0·20	0·97
4a	einmal	—	—	—	2·77	0·93	0·55	1·29
4b	zweimal	2·57	—	2·24	2·52	1·26	0·27	1·04
5a	einmal	—	—	—	1·48	0·93	0·55	0·0
5b	zweimal	1·26	—	1·09	1·49	1·10	0·16	0·01

Bei Versuch 1b war die erhaltene Lösung an S. E. und S_λ gesättigt, aus diesem Werte lässt sich nur der Gehalt an S_x, nicht der Gehalt an S. E. und S_λ berechnen. Für die Löslichkeit von S. E. und S_λ in der gemischten Lösung ist 0·55, bzw. 0·93 angenommen worden, weil die Löslichkeit in der Flüssigkeit, welche an beiden Körpern gesättigt ist, 1·48 % beträgt anstatt der Summe der Löslichkeiten, 0·54 + 0·92 = 1·46 %. Versuch 5 ist mit einer Lösung ausgeführt worden, welche an S. E. und S_λ gesättigt war und kein S_x enthielt. Man berechnet aus diesen Werten, dass folgende Mengen Schwefel verschwunden, bzw. gebildet sind.

Versuchs-nummer	Verschwunden % S. E.	Verschwunden % S_x	Gebildet % S_λ	Gebildet % S_μ
1	0·82	0·26	0·52	0·56
2	0·24	0·12	0·31	0·05
3	0·35	0·33	0·54	0·14
4	0·28	0·25	0·33	0·20
5	0·39	—	0·17	0·22

Diese Werte zeigen, dass keine Beziehung zu erkennen ist zwischen den Mengen S_μ und S_λ, welche sich bilden; auch lässt sich nicht daraus schliessen, ob sich z. B. aus S. E. mehr S_μ bildet als aus S_x, oder umgekehrt. Bei den Versuchen 1, 4 und 5 sind die gebildeten Mengen S_λ und S_μ etwa gleich gross, bei 2 und 3 ist dagegen die Menge S_λ weit grösser. Wahrscheinlich wird die relative Menge S_λ und S_μ von der Stärke der benutzten Kalilauge, der Dauer und der Intensität des Schüttelns usw. beeinflusst.

Die Versuche zeigen jedoch sehr deutlich, dass S. E. durch Schütteln mit Kalilauge leichter umgewandelt wird, als S_x, denn die Menge S. E., welche verschwindet, ist stets grösser, als die Menge S_x. Bei der Beurteilung dieser Werte soll man bedenken, dass die Lösungen stets viel mehr S_x enthielten als S. E., ausser beim Versuch 1, wo die Mengen S_x und S. E. ungefähr gleich waren, und beim Versuche 5, wo kein S_x vorhanden war.

Um die Menge S. E. und S_x, welche verschwunden sind, besser vergleichen zu können, werden wir statt dieser Mengen ihr Verhältnis zur anwesenden Menge S. E. und S_x berechnen.

Wenn die Menge S. E., bzw. S_x, welche verschwindet, der anwesenden Menge proportional ist, so gibt dieses Verhältnis ein richtiges Bild von der Leichtigkeit, mit welcher die beiden Schwefelformen durch Kalilauge entfernt werden. Nun ist die anwesende Menge S. E. oder S_x allerdings unbestimmt, denn dieselbe ändert sich während des Versuchs, doch wird man in erster Annäherung dafür die mittlere Menge bevor und nach der Behandlung mit Kali nehmen können.

Bezeichnet man nun das Verhältnis:

$$\frac{\text{Verschwundene Menge S. E.}}{\text{Mittlere anwesende Menge S. E.}}$$

mit a und das gleiche Verhältnis für S_x mit b, so gibt das Verhältnis $a:b$ die relative Geschwindigkeit, mit welcher S. E. und S_x durch Kalilauge umgewandelt werden.

Man berechnet so:

für Versuch	1	$a_1 = 0{\cdot}98$	$b_1 = 0{\cdot}23$	$a_1 \mid b_1 = 4{\cdot}3$
„ „	2	$a_2 = 0{\cdot}57$	$b_2 = 0{\cdot}12$	$a_2 \mid b_2 = 4{\cdot}7$
„ „	3	$a_3 = 0{\cdot}95$	$b_3 = 0{\cdot}29$	$a_3 \mid b_3 = 3{\cdot}3$
„ „	4	$a_4 = 0{\cdot}68$	$b_4 = 0{\cdot}21$	$a_4 \mid b_4 = 3{\cdot}2$

Es zeigt sich also, dass das Verhältnis $a \mid b$ annähernd konstant ist, im Mittel 3·9. Der S. E. wird also etwa viermal so schnell durch Kalilauge umgewandelt als S_x.

12. Abscheidung von S_x.

Die Lösungen von Engel scheiden, wie erwähnt, bei Abkühlung auf 0° nur S. E. ab, nur selten (nach Ausschütteln mit Kali) S_λ, und niemals S_x. Kühlt man jedoch die Lösung weiter bis — 80° ab, so trübt sich die Flüssigkeit, und es sammelt sich am Boden des Gefässes ein stark gelb gefärbter Schwefel.

Die Löslichkeit beträgt bei — 80° 0·14 % S. Die Flüssigkeit ist

bei -80^0 farblos, bei 0^0 schwach gelb gefärbt. Der Schwefel ist auch bei -80^0 stark gefärbt. Derselbe scheidet sich im flüssigen Zustande ab. Bei -80° ist der Schwefel zwar hart, bei Zimmertemperatur aber zähe und klebrig. Derselbe löst sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur wieder schnell.

13. Löslichkeit des S_x bei 0°.

Es wurde nun versucht, die Löslichkeit dieses Körpers bei 0° zu bestimmen. Dazu wurde die Lösung von Engel mit Kali ausgeschüttelt, und die von SO_2 befreite Lösung auf -80° gekühlt. Als der S_x sich abgeschieden hatte, wurde die Mutterlauge abgegossen und eine kleine Menge Toluol, etwa 10 ccm, zugesetzt. Dann wurde die Flüssigkeit mit dem Schwefel bei 0° gerührt und nach verschiedenen Zeiten die Löslichkeit bei 0° bestimmt. Es zeigte sich nun, dass für die Löslichkeit dieses Schwefels kein konstanter Wert gefunden werden konnte, obwohl der Schwefel in grossem Überschusse vorhanden war. Es wurden z. B. 120 ccm einer Lösung in Toluol bei -80° gekühlt, die Mutterlauge entfernt, und 10 ccm Toluol zugesetzt. Wenn nun die ursprüngliche Lösung etwa 1% S_x enthält (vgl. 9.), so wird in der Lösung mit 10 ccm noch ein Überschuss an Schwefel vorhanden sein, wenn dessen Löslichkeit bei 0° 10% beträgt. In Wirklichkeit wurden niemals Löslichkeiten von mehr als 4·5% beobachtet, und die Inkonstanz der Löslichkeit kann daher nicht durch eine ungenügende Menge des Bodenkörpers verursacht werden.

Die Inkonstanz der Löslichkeit zeigen folgende Versuche.

Löslichkeit bei 0°.
Bodenkörper: S. E., S_λ und S_x.

	I	II	III
Nach 2 Stunden	3·41% S	—	—
„ 3 „	3·40% S	3·87% S	3·10% S

Diese drei Versuche wurden angestellt mit drei verschiedenen Lösungen, welche alle in der gleichen Weise hergestellt worden waren.

Jetzt wurden die Bestimmungen in der Weise abgeändert, dass nicht das SO_2 durch Schütteln mit Kali entfernt wurde. Es wurde die SO_2-haltige Lösung auf -80° abgekühlt, bis S_x sich abgesetzt hatte, die Mutterlauge wurde abgegossen, und der Bodenkörper mittels eines Filtrierröhrchens möglichst trocken gesaugt. Dann wurde der Schwefel viermal mit 15 ccm Toluol von -80° gewaschen, und schliesslich eine kleine Menge Toluol zugesetzt, bei 0° gerührt, und die Löslichkeit bestimmt.

Die gefundene Löslichkeit war jetzt etwas grösser als bei den Versuchen, wo das SO_2 mit Kali entfernt war, aber auch nicht konstant. Einmal wurde eine Löslichkeit von 4·06 %, ein anderes Mal von 4·24 % S beobachtet.

14. Während der Löslichkeitsbestimmungen findet eine Umwandlung des Bodenkörpers S_x statt.

Der amorphe S_x, welcher sich bei — 80° abgeschieden hat, erhärtet allmählich beim Aufbewahren bei 0° und zeigt dann unter dem Mikroskop eine körnige Struktur. Die gelbe Farbe bleibt dabei zunächst ungeändert. Mit dieser Umwandlung geht eine bedeutende Abnahme der Löslichkeit Hand in Hand. Wenn man nämlich den bei 80° abgeschiedenen S_x mit 10 ccm Toluol bei 0° rührt, dann die Lösung entfernt, wieder frisches Toluol zusetzt usw., so findet man, dass die vom Toluol aufgenommene Schwefelmenge schnell mit der Zeit abnimmt, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

Löslichkeit des S_x bei 0°; in Prozenten.

			I	II	III
Nach	20	Minuten	—	—	4·53
„	2½	Stunden	4·06	4·24	—
„	3½	„	—	3·76	—
„	5	„	1·99	—	—
„	1	Tage	1·60	—	—
„	2	Tagen	—	1·54	1·55
„	4	„	—	—	1·53
„	6	„	—	1·53	—
„	8	„	—	1·49	—

Diese Werte sind in Fig. 2 graphisch dargestellt worden. Die Werte der ersten Versuchsreihe sind mit •, der zweiten mit ×, der dritten mit △ angegeben worden. Die Zahlen der drei Reihen lassen sich durch eine Kurve darstellen, welche zeigt, dass die Löslichkeit anfangs sehr schnell, später sehr langsam sinkt. Die Löslichkeit nähert sich einem Grenzwerte, welcher etwas kleiner als 1·50 ist, d. h. nahezu die Löslichkeit von S. E. + S_λ, welche 1·48 Prozent beträgt.

Daraus ergibt sich, dass sich S. E. oder S_λ bildet oder ein Körper, welcher von diesen beiden verschieden ist und eine Löslichkeit Null besitzt. Neben dem S_x hatte sich nämlich eine grosse Menge S. E. und rhombischer Schwefel abgeschieden, so dass das Toluol stets an diesen beiden gesättigt war; die kleinste Löslichkeit, welche man beobachten kann, ist daher 1·48 Prozent.

Die oben mitgeteilten Werte erhält man, wenn man die vorhandene Lösung entfernt und dieselbe durch frisches Toluol ersetzt. Lässt man aber die Lösung mit dem Bodenkörper in Berührung, so nimmt der Schwefelgehalt viel langsamer ab.

So sank beim ersten Versuche der Schwefelgehalt der Lösung in zwei Tagen von 4·06 bis 3·37 % S, während in der gleichen Zeit die Löslichkeit des Bodenkörpers von 4·06 bis 1·99 % S sank. Beim zweiten Versuche nahm der Schwefelgehalt der Lösung in einem Tage

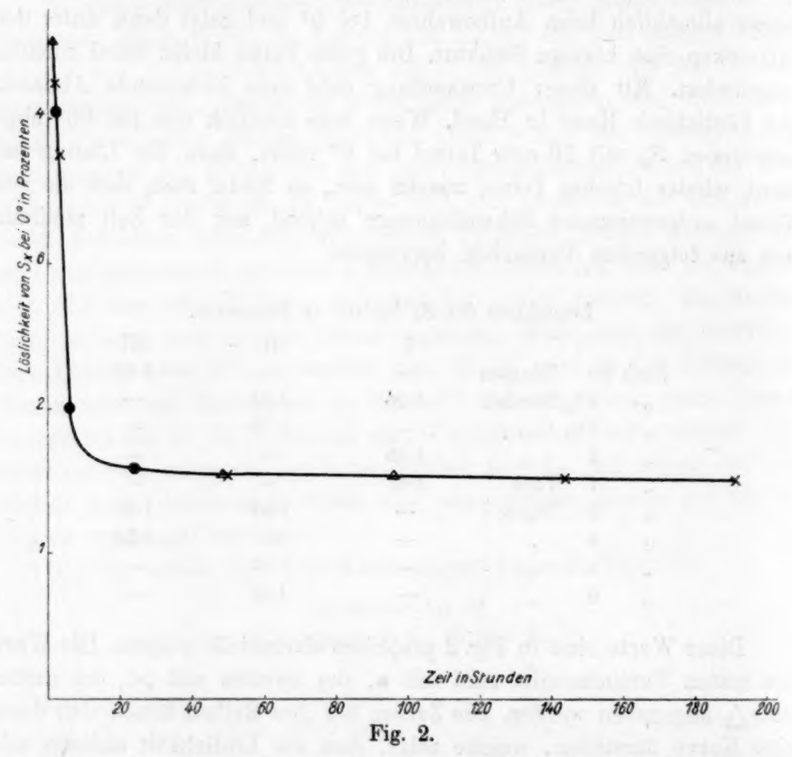


Fig. 2.

von 4·24 bis 3·40 % ab, während die Löslichkeit des Bodenkörpers in einer Stunde von 4·24 bis 3·76 % und in drei Tagen bis 1·54 % sank. Es zeigt sich also, dass man verschiedene Schwefelgehalte beobachtet, je nachdem man von Lösungsmittel + Bodenkörper oder von Bodenkörper + übersättigter Lösung ausgeht. Es handelt sich hier also nicht um ein wahres Gleichgewicht.

Man kann nun, betreffend der Umwandlung des anfangs flüssigen S_x, zwei Annahmen machen. Es ist möglich, dass die Umwandlung des flüssigen S_x in einer einfachen Kristallisation besteht. Der kristalli-

sierte S_x besitzt dann eine sehr geringe Löslichkeit, und die Lösungen von S_x können in bezug auf kristallisierten S_x sehr lange übersättigt bleiben.

Zweitens kann der S_x eine molekulare Umwandlung erfahren in einen Körper von sehr geringer Löslichkeit. Dass der Schwefelgehalt der Lösungen nur sehr langsam abnimmt, findet dann eine Erklärung in der Annahme, dass die molekulare Umwandlung von S_x in der Lösung viel langsamer verläuft als im Bodenkörper. Welche dieser beiden Annahmen die wahrscheinlichste ist, wird unter 23 behandelt werden.

15. Beziehung von S. E. und S_x zu den andern bekannten Schwefelformen.

Der S. E. ist ein Körper, der durch seine gut definierte Löslichkeit in Toluol, seine Farbe und Kristallform leicht zu erkennen und zu identifizieren ist. Schwieriger gelingt dies beim S_x. Die Löslichkeit ist bei 0° nicht konstant, und der Körper scheidet sich aus Lösungen nicht kristallinisch, sondern flüssig aus. Zur Charakterisierung von S_x ist man daher auf die unter 12. genannten Eigenschaften angewiesen, nämlich dass derselbe sich bei — 80° als Flüssigkeit abscheidet; dass die Flüssigkeit in Toluol bei 0° anfangs eine grosse Löslichkeit besitzt (mehr als 4% in Lösungen, welche auch an S_λ und S. E. gesättigt sind), und dass der Körper allmählich erhärtet, wobei die Löslichkeit in der S_λ und S. E. enthaltenden Flüssigkeit auf etwas weniger als 1·5 Prozent sinkt. Es soll nun versucht werden, zu entscheiden, ob S. E. und S_x mit einer der bekannten Schwefelformen identisch sind. Dass dieselben von S_λ verschieden sind, geht aus den oben mitgeteilten Versuchen hervor. Es fragt sich aber, ob dieselben mit S_μ oder mit dem von mir angenommenen S_π identisch sein können. Zunächst sei bemerkt, dass die Lösungen von S. E. und S_x unter Umständen beide langsam S_μ abscheiden, während die gelbe Farbe an S_π erinnert. Es wäre nun möglich, dass S. E. S_μ ist, wenn man annimmt, dass der gewöhnliche S_μ eine kristallisierte Modifikation, S. E. eine andere kristallisierte Modifikation des S_μ wäre. Dass sich aus Lösungen von S_μ leichter der S. E. als der gewöhnliche S_μ abscheidet, könnte man durch die Annahme erklären, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit zu S. E. viel grösser ist als die Kristallisationsgeschwindigkeit zu gewöhnlichem S_μ. Ebenso könnte S_x mit S_π identisch sein.

16. S. E. ist nicht identisch mit S_π.

Dass S. E. und S_π verschiedene Schwefelformen sind, zeigen folgende Versuche. Wenn man eine Lösung herstellt, welche an S. E. und

S_λ gesättigt ist, so wird die Löslichkeit dieselbe bleiben, wenn man S_π zusetzt, falls S. E. und S_π identisch sind. Sind dieselben aber verschieden, so wird S_π sich in der Lösung von S. E. lösen, und der Schwefelgehalt der Flüssigkeit wird zunehmen. Um dies zu prüfen, wurde eine Lösung von S. E., S_λ und S_π hergestellt, die bei 0° an S. E. und S_λ gesättigt war. Dieselbe enthielt 2·35°/₀ S. Dann wurde Schwefel zugesetzt, der auf 170° erwärmt worden war, und der also S_λ, S_μ und S_π enthielt. Nachdem dieser während einer Stunde bei 0° mit der Lösung gerührt worden war, war der Schwefelgehalt auf 3·06°/₀ gestiegen.

Eine andere Lösung von S. E., S_λ und S_π, bei 0° an S. E. und S_λ gesättigt, enthielt 1·96°/₀ S, nach Zusatz von S_π-haltigem Schwefel stieg der Gehalt zu 2·39°/₀ S. Diese Versuche zeigen also, dass in Lösungen, welche an S. E. gesättigt sind, noch S_π in Lösung geht, S_π ist also ein anderer Körper als S. E. Es wäre allerdings noch möglich, dass in dem auf 170° erhitzten Schwefel S. E. in amorphem Zustande anwesend wäre, welche sich schneller löst, als der kristallinische S. E. sich abscheidet, wodurch eine vorübergehende Erhöhung der Löslichkeit stattfinden könnte. Wenn dem so wäre, so sollte man keine Löslichkeit grösser als 1·48°/₀ finden können, wenn man den Versuch in der umgekehrten Reihenfolge macht. Wenn man nämlich zunächst eine Lösung herstellt, welche an S_λ gesättigt ist und S_π enthält, und dann S. E. zusetzt, so wird man, wenn S. E. und S_π die gleichen Körper sind, niemals eine grössere Löslichkeit als die Summe dieser beiden, nämlich 1·48°/₀ S finden können, denn dies ist die Löslichkeit von S. E. + S_λ in einer Flüssigkeit, welche keine andere Schwefelform enthält. Die Rolle der Lösungs- und Abscheidungsgeschwindigkeit fällt hier fort. Es wurde nun, durch Rühren von erhitztem Schwefel mit Toluol, eine Lösung hergestellt, welche bei 0° an S_λ gesättigt 1·55°/₀ S enthielt und kein S. E. abschied. Durch Zusatz von S. E. erhöhte sich die Löslichkeit auf 2·06°/₀. Es ist also S. E. in Lösung gegangen, und zwar etwa 0·51°/₀. Dass die Lösung nicht bloss S_λ und S. E. enthalten kann, geht übrigens schon daraus hervor, dass der Schwefelgehalt dann nicht 1·55°/₀, sondern höchstens 1·48°/₀ betragen könnte. Es lassen sich noch viel konzentriertere Lösungen von S_λ und S_π herstellen, welche bei 0° an S_λ gesättigt sind, bis zu 3·6°/₀ S und höher (Vgl. 17.). Ein so hoher Schwefelgehalt lässt sich selbstverständlich nicht durch die Anwesenheit von S. E. und S_λ allein erklären. Obiger Versuch zeigt, dass die Lösung von S_λ und S_π nur sehr wenig S. E. enthalten kann, denn durch Zusatz von S. E. wurde der Schwefelgehalt um 0·51°/₀ erhöht, während die Löslichkeit von S. E. in reinem Toluol 0·54°/₀ beträgt. Der geringe

Unterschied kann einer gegenseitigen Löslichkeitsverminderung zugeschrieben werden. (Man vergleiche hierzu 26.)

17. Zur Frage nach der Identität von S_x und S_π.

In der zweiten Abhandlung[1]) wurde mitgeteilt, dass eine Lösung von S_π in Toluol bei Abkühlung bis -80^0 kein S_π abscheidet. Es wurde durch Abkühlung einer S_π-haltigen Lösung auf -80^0 eine Flüssigkeit erhalten, welche etwa 0·6% S enthielt, während die Löslichkeit von S_λ nur 0·02% beträgt. Es wurde nun aber festgestellt, dass dies ein Zufall gewesen sein soll, denn bei der Abkühlung von Lösungen von S_π auf -80^0 wurde jetzt regelmässig die Abscheidung von S_π beobachtet. Derselbe setzt sich bei -80^0 als eine stark gelb gefärbte Masse ab, welche bei -80^0 hart ist, bei Erwärmung auf Zimmertemperatur jedoch weich wird. Der S_π hat sich hier also in flüssigem Zustande abgeschieden. Äusserlich gleicht er vollkommen S_x, und es wurde nun versucht, inwiefern sich auch in andern Eigenschaften die Identität von S_π und S_x feststellen liess.

Zunächst sei bemerkt, dass man viel konzentriertere Lösungen von S_π in Toluol erhalten kann, als in der zweiten Mitteilung angegeben wurde. Dort wurden die Lösungen hergestellt durch Rühren von erhitztem Schwefel mit Toluol bei 0^0 oder 25^0. Erwärmt man jedoch den Schwefel gelinde mit Toluol, so geht viel mehr S_π in Lösung. Es wurden z. B. Lösungen erhalten, welche bei 0^0 an S_λ gesättigt, 3·60 und 3·79% S enthielten, also etwas mehr als 2·6 und 2·8% S_π.

Kühlt man diese Lösungen bis -80^0 ab, so scheidet sich S_λ und S_π ab, die Lösung enthält nach einstündigem Rühren bei -80% 0·14% S. Eine Lösung von S_λ, S. E. und S_x enthält unter den gleichen Umständen 0·15% S. Die Löslichkeit von S_π und S_x ist also bei -80^0 gleich. Der bei -80^0 abgeschiedene S_π ist durch eine grosse Löslichkeit in Toluol bei 0^0 gekennzeichnet. So wurde für die Löslichkeit gefunden, nach 20 Minuten Rühren bei 0^0: 4·26 und 4·53% S. Die Löslichkeit ist hier, wie bei S_x, nicht konstant. Der hier gefundene Wert ist jedoch etwas grösser, als bei S_x. Denn dort war die Lösung auch an S. E. gesättigt. Um die Werte für die Löslichkeit von S_π und S_x bei 0^0 vergleichen zu können, ist letztere Löslichkeit noch mit der Löslichkeit von S. E. 0·54% zu vermindern. Während also die höchste gefundene Löslichkeit für $S_x + S_\lambda$ etwa 3·7% beträgt, findet man für $S_\pi + S_\lambda$ 4·53%.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 454 (1913).

Der S_π zeigt die gleiche Erscheinung, welche bei S_x beobachtet wurde, dass die Löslichkeit mit der Zeit schnell abnimmt.

So wurde bei zwei Versuchen für die Löslichkeit des abgeschiedenen S_π bei 0° gefunden:

	I	II
Nach 20 Minuten	4·26% S	4·53% S
„ 2 Tagen	2·51	1·23
„ 4 Tagen	—	1·01
„ 6 Tagen	1·07	—

Diese Versuche sind in der Weise ausgeführt worden, dass man stets die Mutterlauge entfernte, den Bodenkörper mit Toluol wusch und dann frisches Toluol zusetzte. Lässt man die ursprüngliche Lösung mit dem S_π in Berührung, so nimmt der Schwefelgehalt der Lösung viel langsamer ab als die Löslichkeit des Bodenkörpers. So enthielt eine Lösung:

Nach 20 Minuten	4·53% S
„ 18 Stunden	4·18% S
„ 42 „	3·81% S

Es sind also die gleichen Erscheinungen als beim S_x beobachtet worden. Nur ist hier die Abnahme der Löslichkeit nicht so schnell und nicht so regelmässig, denn die zwei angeführten Versuche zeigen ziemlich grosse Abweichungen. Doch liegt in diesem quantitativen Unterschied kein Grund S_π und S_x als verschiedene Körper zu betrachten.

Nun wurde versucht, ob nicht durch Löslichkeitsbestimmung zwischen — 80° (wo der Wert der Löslichkeit für eine genaue Vergleichung zu klein ist) und 0° (wo durch die stattfindende Umwandlung der Wert der Löslichkeit nicht zuverlässig ist) die Identität von S_x und S_π festgestellt werden konnte.

Dazu wurde aus Lösungen von S_π der flüssige S_π abgeschieden durch Abkühlen auf — 80°, und aus solchen von S_x, nach Entfernung des SO_2, der flüssige S_x. Dann wurde S_λ und S. E. zugesetzt und mit einer geringen Menge Toluol bei etwa — 55° und — 30° gerührt.

Man erhält in dieser Weise Systeme, welche folgende vier Phasen enthalten: Lösung, festen S_λ, festen S. E. und eine flüssige Phase, welche Toluol, S_λ, S. E. S_x, bzw. S_π enthalten wird. Wenn nun S_x und S_π identisch sind, so soll die Konzentration der Lösung für beide Systeme gleich sein, denn die Systeme enthalten dann vier Komponenten und sind demnach bei konstantem Druck und Temperatur nonvariant. Es zeigte sich nun, dass die Löslichkeit von S_π und S_x verschieden ist, und zwar so, dass die Löslichkeit von S_π stets etwas grösser ist, als diejenige von S_x. Untenstehende Tabelle enthält die Resultate.

Versuch Nr.	Temperatur	Löslichkeit (% Gesamtschwefel) von S_π	von S_x
1	— 54·8°	0·41	0·28
2	— 30·1°	1·11	0·88
3	— 53·4°	0·45	0·31
4	— 55·0°	0·50	0·34
5	— 31·0°	1·19	0·96
6	— 31·0°	1·19	1·05

Die Versuche 1, 2 und 3 gehören zu derselben Reihe. Dieselben wurden so ausgeführt, dass zunächst die Löslichkeit bei — 54·8°, dann bei — 30·1° und schliesslich wieder bei — 53·4° bestimmt wurde. Vor der letzten Löslichkeitsbestimmung wurde Toluol zugesetzt. Das heterogene Gleichgewicht war also in verschiedener Weise gestört worden, doch stimmt der Versuch 3 mit Versuch 1 vollkommen überein. Das heterogene Gleichgewicht hat sich also beim S_π und beim S^x richtig hergestellt, doch sind die Werte der Löslichkeiten für S_π und S_x verschieden.

Die Versuche 4, 5 und 6 gehören einer andern Reihe: dieselben stimmen nicht ganz mit der ersten Reihe, jedoch zeigt sich auch hier, dass die Löslichkeit von S_π grösser ist als von S_x. Der Versuch 6 wurde in der Weise ausgeführt, dass zu S_π etwa $^1/_3$ S_x, und zu S_x etwa $^1/_3$ S_π zugesetzt wurde. Im erstern Fall änderte die Löslichkeit sich nicht, im zweiten Fall stieg dieselbe jedoch von 0·96 auf 1·05.

In Fig. 3 ist die Löslichkeit für S_x und S_π als Funktion der Temperatur dargestellt worden. Die Kurven liegen, wie man sieht, ziemlich weit auseinander und biegen bei höhern Temperaturen stark nach rechts. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass bei Temperaturen nicht weit über 0°, S_π, bzw. S_x vollständig mit Toluol mischbar sein wird. Die Verschiedenheit der Werte der Löslichkeit deutet darauf hin, dass S_π und S_x verschieden sind. Weil nun die Löslichkeit von S_π und S_x bei verschiedenen Präparaten verschieden ist, so soll man annehmen, dass S_π und S_x verschiedene Moleküle in wechselnden Mengen enthalten.

In andern Hinsichten verhalten S_π und S_x sich aber gleich.

Unter II ist gezeigt worden, dass ceteris paribus S. E. etwa viermal so schnell durch Kali umgewandelt wird als S_x. Das gleiche Verhältnis findet man für S_π. Es wurde eine Lösung von S_π hergestellt, welche bei 0° mit S_λ und S. E. gerührt wurde, bis dieselbe an diesen beiden Körpern gesättigt war. Dann wurde die Lösung mit Kali geschüttelt und der Totalschwefelgehalt, sowie die Löslichkeit von S_λ und S_λ + S. E. bei 0° bestimmt.

Folgende Tabelle enthält die gefundenen Werte.

Versuchs-nummer		Total S	S_λ	S. E. + S_λ	% S_λ	% S. E.	% S_π
				Löslichkeit bei 0°			
1a	vor Behandlung mit KOH	—	—	3·22	0·93	0·55	1·74
1b	nach „ „ „	3·08	2·56	2·83	1·45	0·28	1·35
1a	vor Behandlung mit KOH	—	—	2·66	0·93	0·55	1·18
1b	nach „ „ „	2·48	2·16	2·49	1·25	0·22	1·01

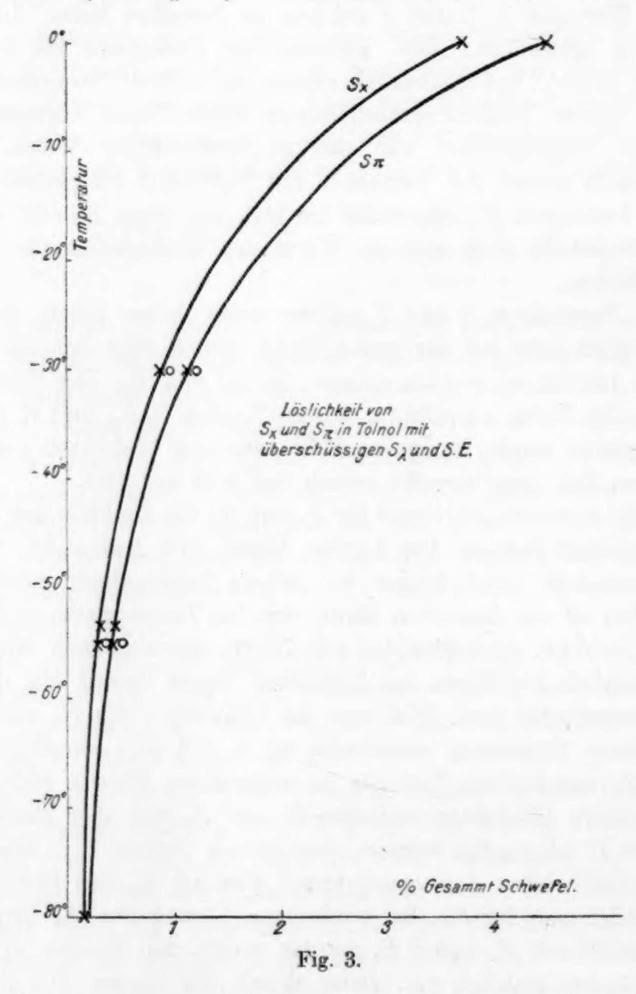


Fig. 3.

Es sind also nach Versuch 1: 0·27% S. E. und 0·39% S_π verschwunden, 0·52% S_λ und 0·14% S_μ gebildet.

Nach Versuch 2: 0·33 % S. E. und 0·17 % S_π verschwunden, 0·32 % S_λ und 0·20 % S_μ gebildet.

Berechnet man nun wieder das Verhältnis a/b wie unter 11, so findet man:

für Versuch 1	$a_1 = 0{\cdot}65$	$b_1 = 0{\cdot}25$	$a_1/b_1 = 2{\cdot}6$
für Versuch 2	$a_2 = 0{\cdot}86$	$b_2 = 0{\cdot}16$	$a_2/b_2 = 5{\cdot}4$

im Mittel also 4·0, was sehr nahe am Mittelwert der Versuche mit S. E. und S_x liegt.

Die Frage nach der Identität oder Verschiedenheit von S_π und S_x ist also noch nicht vollständig beantwortet worden. Es lässt sich jedoch sagen, dass beide Körper einander ähnlich sind (man vgl. auch 18).

18. Abscheidung von S_μ aus Lösungen von S_π und S_x.

Um etwas über die Beziehung zu erfahren, welche zwischen S_μ und S_π besteht, wurde die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher eine Lösung von S_π S_μ abscheidet. Eine Lösung von S_π scheidet im diffusen Tageslicht langsam S_μ ab, hauptsächlich an der dem Licht zugewandten Seite des Gefässes. Im Dunkeln findet diese Abscheidung nicht statt, ausser bei sehr konzentrierten Lösungen. Eine Lösung, welche 1·52 % S_π enthielt, hatte z. B. im Dunkeln nach 14 Tagen kein S_μ abgeschieden. Auch Umwandlung von S_π in S_λ verläuft bei Zimmertemperatur recht langsam. In obiger Lösung, welche 1·52 % S_π enthielt, hatte sich nach 14 Tagen etwa 0·04 % S_π in S_λ verwandelt. Es wurde nun versucht, ob und wie schnell sich S_μ abscheidet, wenn Lösungen verschiedener Konzentration mit wechselnden Mengen S_μ während einer bestimmten Zeit geschüttelt wurden. Dazu wurde eine Lösung, deren S_π-Gehalt durch eine Totalschwefelbestimmung und Bestimmung der Löslichkeit von S_λ bei 0° bekannt war, mit S_μ bei 25° geschüttelt. Der S_μ wurde dargestellt, indem derselbe mit Toluol zerrieben, aufgeschlämmt und auf ein Filter gesammelt wurde. Es wurde beabsichtigt, in dieser Weise sehr fein verteilten S_μ zu erhalten, der in der Lösung schweben bliebe. Jedoch zeigte sich, dass ein Teil des S_μ an der Wand des Gefässes, in dem die Lösung geschüttelt wurde, haften blieb. Der schwebende Teil des S_μ wird also aktiver gewesen sein, als der festhaftende, der Einfluss des zugesetzten S_μ wird also verschieden sein, je nachdem mehr oder weniger S_μ an den Wänden haftete. Es wurde nun stets eine Anzahl Versuche in vollkommen gleicher Weise gleichzeitig ausgeführt, und diese Versuche werden miteinander vergleichbar sein. Versuche, welche nicht in vollkommen gleicher Weise gleich-

zeitig ausgeführt worden sind, werden nicht miteinander vergleichbar sein, was die Geschwindigkeit der Ausscheidung von S_μ anbetrifft. Wenn nämlich die Heftigkeit des Schüttelns bei verschiedenen Versuchen verschieden ist, so wird dadurch die Menge des schwebenden S_μ verschieden sein und daher auch dessen Wirkung. Die Menge S_π, welche verschwindet, wurde in zweierlei Weisen bestimmt.

Erstens ergibt die Abnahme des Totalschwefelgehaltes die Menge S_π, welche sich als S_μ abgeschieden hat. Dabei ist aber zu bedenken, dass der zugegebene S_μ zum Teil als S_λ in Lösung gehen kann, wenn derselbe S_λ enthält, oder wenn sich während des Versuches aus S_μ S_λ bildet.

Dadurch findet man die Abnahme des Totalschwefelgehaltes zu klein. Um diesem Einfluss Rechnung zu tragen, wurde stets auch reines Toluol mit dem angewandten S_μ geschüttelt, und die Menge S_λ bestimmt, welche hierbei in Lösung geht. Diese Menge ist von dem gefundenen Totalschwefelgehalt nach dem Versuch in Abzug gebracht.

Zweitens lässt sich die Menge S_π durch Bestimmung der Löslichkeit von S_λ bei 0° in der Lösung von S_π berechnen.

Es wurde nun zunächst in dieser Weise die Abnahme des S_π-Gehalts bestimmt, wenn eine Lösung von 1·46% S_π und 0·47% S_λ während 65 Stunden mit wechselnden Mengen S_μ bei 25° geschüttelt wurde. Die Resultate sind in unten stehender Tabelle angegeben.

Versuchsnummer	1	2	3	4
Menge S_μ in g auf 25 ccm Lösung	0·20	0·40	0·80	0·80
Vor dem Versuch: % Totalschwefel	1·93	1·93	1·93	0·00
% S_π	1·46	1·46	1·46	0·00
Nach dem Versuch: % Totalschwefel	1·81	1·86	2·08	0·82
Id. korrigiert	1·61	1·45	1·26	—
% S_π	1·14	0·98	0·79	—
Abnahme S_π in %	0·32	0·48	0·67	—
Nach dem Versuch: Löslichkeit S_λ bei 0°	1·90	1·66	1·41	0·91
% S_π	0·98	0·74	0·49	0·00
Abnahme S_π in %	0·48	0·72	0·97	—
0·68 . Abnahme S_π in %	0·33	0·49	0·66	—

Der unter 4. angegebene Versuch bezieht sich auf reines Toluol, das mit 0·8 g S_μ geschüttelt worden war. Es war hierbei 0·82% S_λ in Lösung gegangen. Es wurde nun angenommen, dass in den Lösungen von S_π, welche mit 0·8, 0·4 und 0·2 g S_μ geschüttelt wurden, 0·82, 0·41 und 0·20% S_λ in Lösung gegangen war. Diese Zahlen wurden von dem gefundenen Totalschwefelgehalte abgezogen. So wurde der „korri-

gierte Totalschwefelgehalt nach dem Versuche" gefunden. Vergleicht man nun die Abnahme des S_π-Gehalts durch Totalschwefelbestimmung mit derjenigen durch Löslichkeitsbestimmung von S_λ bei 0°, so ersieht man aus der Tabelle, dass beide garnicht stimmen. Letztere ist stets viel grösser als erstere. Dies ist jedoch leicht erklärlich. Denn bei der Berechnung des S_π-Gehalts durch Löslichkeitsbestimmung bei 0° ist angenommen worden (man sehe unter 10.), dass die Anwesenheit von S_π die Löslichkeit von S_λ nicht beeinflusst. Trifft diese Annahme nicht zu, so ist der durch Löslichkeitsbestimmung von S_λ gefundene S_π-Gehalt falsch. Obige Versuche deuten nun darauf hin, dass tatsächlich letzterer S_π-Gehalt falsch ist. Es wurde angenommen, dass, wenn man eine Löslichkeit für S_λ bei $0^0 = b$ findet, der S_π-Gehalt durch $b - 0{\cdot}92$ gegeben wird. Wenn nun die Löslichkeitskurve von S_λ in Mischungen von Toluol mit S_π eine Gerade ist, so kann man den S_π-Gehalt durch $K(b - 0{\cdot}92)$ darstellen, wo K ein unbekannter, konstanter Faktor ist (man vergl. die III. Mitteilung sub 2 und 4). Dieser Faktor K lässt sich nun aus obigen Versuchen bestimmen, weil $K \times$ „Abnahme S_π durch Löslichkeitsbestimmung von S_λ bei 0°" = „Abnahme S_π durch Totalschwefelbestimmung" sein muss.

Berechnet man K aus den Versuchen 1, 2 und 3, so findet man hierfür den Wert 0·66, 0·67 und 0·69, im Mittel also 0·68. Multipliziert man also die aus Löslichkeitsbestimmungen gefundene Abnahme des S_π-Gehalts mit 0·68, so wird man die wahre Abnahme des S_π-Gehalts finden. Dieser Wert ist in der letzten Reihe in vorstehender Tabelle angegeben worden. Derselbe stimmt bis auf 0·01% mit der Abnahme des S_π-Gehalts durch Totalschwefelbestimmung. Dass die Löslichkeitskurve von S_λ in Mischungen von Toluol und S_π als eine Gerade zu betrachten ist über eine Strecke nicht grösser als 2% S_π, ist an sich sehr wahrscheinlich. Doch wurde dies durch einen Versuch festgestellt. Eine Lösung von S_π enthielt, bei 0° an S_λ gesättigt, 2·38% total S, also 1·46% S_π. Dieselbe wurde mit dem gleichen, bzw. dem dreifachen Volumen Toluol verdünnt, diese Lösungen enthalten also 0·73, bzw. 0·36% S_π. Ist die Löslichkeitskurve eine Gerade, so soll die Löslichkeit von S_λ bei 0°, in diesen Lösungen $0{\cdot}73 + 0{\cdot}92 = 1{\cdot}65$%, bzw. $0{\cdot}36 + 0{\cdot}92 = 1{\cdot}28$% betragen. Gefunden wurde 1·64 und 1·27%. Die Übereinstimmung ist genügend, um die Löslichkeitskurve als eine Gerade betrachten zu können.

Es fragt sich nun, in welcher Weise die Menge S_π, welche sich als S_μ abscheidet, von der zugesetzten Menge S_μ abhängt. Dabei ist zu bedenken, dass die Menge S_μ während des Versuchs zunimmt, und

die Menge S_π in Lösung abnimmt. Diese beiden Änderungen sind bei verschiedenen Versuchen verschieden. Nimmt man nun an, dass für kleine Änderungen der Konzentration von S_π in der Lösung, und der zugesetzten Menge S_μ, die Abnahme des S_π der Menge S_π und der Menge S_μ proportional ist, so soll man, um die drei Versuche miteinander zu vergleichen, die mittlere Menge S_π und die mittlere Menge S_μ vor und nach dem Versuche in Rechnung bringen. So findet man:

Versuchs-Nr.	Menge WS_π vor dem Versuche	Menge WS_π nach dem Versuche	Mittel	Abnahme WS_π	Menge S_μ vor dem Versuche	Menge S_μ nach dem Versuche	Mittel
1	0·98%	0·66%	0·82	0·33	0·20%	0·26%	0·23
2	0·98 „	0·50 „	0·74	0·49	0·40 „	0·50 „	0·45
3	0·98 „	0·30 „	0·65	0·66	0·80 „	0·93 „	0·86

Die Mittelwerte des S_π-Gehalts bei den drei Versuchen sind ziemlich verschieden, so dass die Abnahme des S_π-Gehalts dieser Lösungen als Funktion der zugesetzten Menge S_μ nicht direkt miteinander vergleichbar sind. Nun wird aber der unten beschriebene Versuch zeigen, dass die Menge S_π, welche sich, bei gleicher Menge des zugesetzten S_μ, als S_μ abscheidet, in weiten Grenzen dem S_π-Gehalte der Lösung proportional ist. Das Verhältnis $\frac{\Delta S_\pi}{S_\pi}$ wird demnach für die verschiedenen Versuche vergleichbar sein, wenn ΔS_π die Abnahme der Menge S_π, S_π die mittlere Menge desselben in der Lösung darstellt. Man berechnet nun:

für Versuch 1 $\frac{\Delta S_\pi}{S_\pi} = 0·40$

„ „ 2 „ $= 0·66$

„ „ 3 „ $= 1·01$

Eine zweite Versuchsreihe ergab ein ähnliches Resultat. Es wurde hier 15 ccm einer Lösung von 0·80% S_π mit wechselnden Mengen S_μ während fünf Tage bei 25° rotiert. Untenstehende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Versuchs-Nr.	Menge S_π vor dem Versuche	Menge S_π nach dem Versuche	Mittel	ΔS_π	Menge S_μ vor dem Versuche	Menge S_μ nach dem Versuche	Mittel	$\frac{\Delta S_\pi}{S_\pi}$
1	0·80	0·52	0·66	0·28	0·1	0·12	0·11	0·42
2	0·80	0·42	0·61	0·38	0·2	0·23	0·22	0·62
3	0·80	0·22	0·52	0·58	0·4	0·45	0·43	1·11
4	0·80	0·04	0·42	0·76	0·8	0·86	0·83	1·80

In Fig. 4 sind diese Werte von $\frac{\Delta S_\pi}{S_\pi}$ als Funktion der Menge S_μ für die zwei Versuchsreihen graphisch durch die Kurven 1 und 2 dar-

gestellt worden. Die Kurve 2 verläuft steiler als die Kurve 1, weil bei 2 die Zeit des Schüttelns länger war. Übrigens haben die Kurven eine ähnliche Form; dieselben sind keine Geraden, sondern dieselben sollen bei grosser S_μ-Menge sich asymptotisch der Geraden $\frac{\Delta S_\pi}{S_\pi} = 2$ nähern. Bei genügend langem Schütteln und genügend grosser Menge S_μ wird nämlich alles S_π entfernt werden, wie sich aus dem zunächst zu erwähnenden Versuche ergibt. Dann ist $\frac{\Delta S_\pi}{S_\pi} = 2$. Je länger man schüttelt,

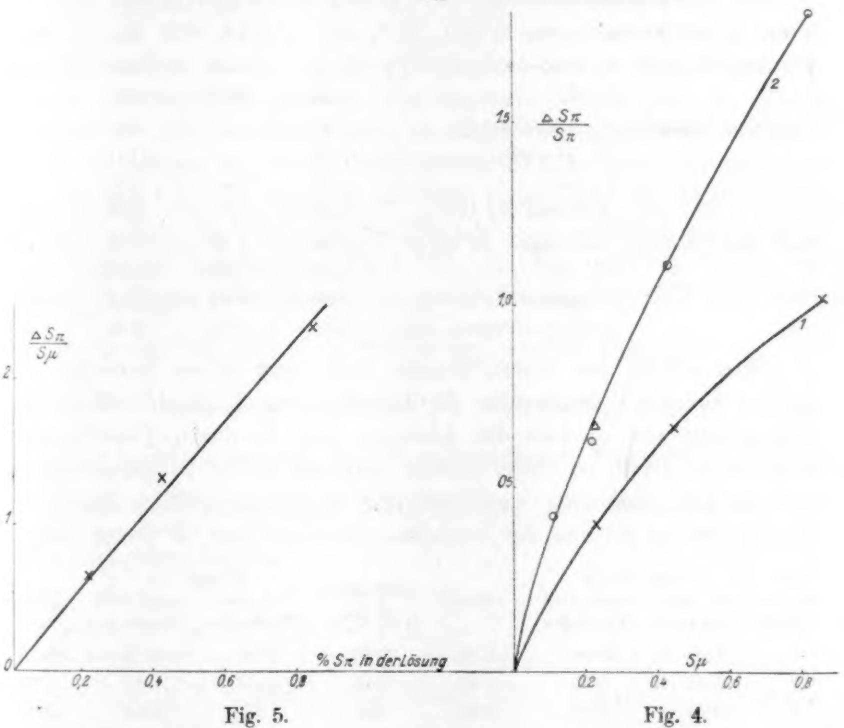


Fig. 5. Fig. 4.

desto kleinere Werte von S_μ werden genügen, um den Grenzwert $\frac{\Delta S_\pi}{S_\pi} = 2$ zu erreichen, desto schärfer wird auch die Kurve $\frac{\Delta S_\pi}{S_\pi} = f(S_\mu)$ nach der Asymptotenrichtung umbiegen. Dies lassen auch die Kurven 1 und 2 erkennen. Der Verlauf der Kurven zeigt auch, dass für $S_\mu = 0$ $\frac{\Delta S_\pi}{S_\pi} = 0$ ist. Es wird hierdurch wieder bestätigt, dass bei Abwesenheit von S_μ, S_π sich nicht als S_μ abscheidet.

Nun wurde versucht, in welcher Weise die Menge S_π, welche sich als S_μ abscheidet, von der Konzentration der Lösung abhängt, bei gleichbleibender Menge S_μ. Dazu wurde eine Lösung, welche 1·52% S_π enthielt, während acht Tage bei 25° mit 0·1 g S_μ pro 30 ccm geschüttelt. Desgleichen wurde eine Lösung, welche mit dem gleichen Volumen Toluol verdünnt war, und eine solche, welche mit der dreifachen Menge Toluol verdünnt war, mit S_μ geschüttelt. Folgende Tabelle enthält die gefundenen Werte.

Versuchsnummer		1	2	3	4
Menge S_μ auf 30 ccm Lösung in g		0·1	0·1	0·1	0·1
Vor dem Versuche:	% Totalschwefel	1·88	0·94	0·47	0·00
	% S_π	1·52	0·76	0·38	0·00
Nach dem Versuche:	% Totalschwefel	1·66	—	0·55	0·11
	id. korrigiert	1·55	—	0·44	—
	% S_π	1·19	—	0·35	—
	Abnahme S_π in %	0·33	—	0·03	—
Nach dem Versuche:	Löslichkeit S_λ bei 0°	1·94	1·46	1·19	—
	% S_π	1·02	0·52	0·27	—
	Abnahme S_π in %	0·50	0·24	0·11	—
	0·68 × Abnahme S_π in %	0·34	0·16	0·07	—

Man ersieht aus diesen Werten, dass beim ersten Versuche wie bei der vorigen Versuchsreihe die Abnahme von S_π durch Löslichkeitsbestimmung von S_λ. 0·68 der Abnahme von S_π durch Totalschwefelbestimmung gleich ist. Beim dritten Versuche ist die Übereinstimmung nicht so gut. Berechnet man auch hier wieder die mittlere Menge S_π und S_μ, welche bei den drei Versuchen anwesend war, so findet man:

Versuchs-Nr.	Menge WS_π vor dem Versuche	Menge WS_π nach dem Versuche	Mittel	Abnahme WS_π	Menge S_μ vor dem Versuche	Menge S_μ nach dem Versuche	Mittel
1	1·02	0·68	0·85	0·33	0·10	0·18	0·14
2	0·51	0·35	0·43	0·16	0·10	0·14	0·12
3	0·25	0·18	0·22	0·07	0·10	0·12	0·11

Wobei alle durch Löslichkeitsbestimmung gefundenen S_π-Werte mit 0·68 multipliziert worden sind. Berechnet man auch hier den Wert $\frac{\Delta S_\pi}{S_\mu}$ so findet man:

$$\text{für Versuch 1} \quad \frac{\Delta S_\pi}{S_\mu} = 2{\cdot}4$$
$$\text{„ „ 2 „} = 1{\cdot}3$$
$$\text{„ „ 3 „} = 0.6$$

In Fig. 5 ist $\frac{\Delta S_\pi}{S_\mu}$ als Funktion der Menge S_π in der Lösung dar-

gestellt worden. Diese Kurve ist praktisch eine Gerade, man kann daraus schliessen, dass die Menge $S\pi$, welche sich als S_μ abscheidet, der Konzentration proportional ist.

Dies sagt aus, dass eine Lösung noch so geringer Menge $S\pi$ S_μ abscheidet, eine Lösung von $S\pi$ muss also allen darin enthaltenen $S\pi$ als S_μ abscheiden.

Es wurde nun, um weitere Argumente für oder gegen die Identität von $S\pi$ und S_x zu erhalten, die Geschwindigkeit verglichen, mit welcher S_μ sich abscheidet aus Lösungen von $S\pi$ und aus solchen von S_x. Dazu wurde eine Lösung von S. E. mit KOH ausgeschüttelt, wobei das SO_2 entfernt wurde, und zu gleicher Zeit eine gewisse Menge S. E. und S_x umgewandelt wurden. Die benutzte Lösung von $S\pi$ wurde ebenfalls mit KOH ausgeschüttelt, um beide Lösungen unter vergleichbaren Umständen zu haben. Dann wurden 20 ccm dieser Lösungen mit 0·3, 0·6 und 1·2 g S_μ während drei Tage rotiert, und die Abnahme der Menge S_x, bzw. $S\pi$ bestimmt. Die Lösung von S_x enthielt anfangs 0·89% S_x + S. E., die Lösung von $S\pi$ 0·70% $S\pi$. Um nun die Werte von beiden Lösungen miteinander vergleichen zu können, soll man nicht die Werte von ΔS_x und $\Delta S\pi$ vergleichen, sondern diejenigen von $\frac{\Delta S_x}{S_x}$ und $\frac{\Delta S\pi}{S\pi}$. Damit auch die Werte für verschiedene Mengen S_μ vergleichbar seien, muss man für die verschiedenen Versuche die Grösse $\frac{\Delta S_x}{S_x S_\mu}$ und $\frac{\Delta S\pi}{S\pi S_\mu}$ berechnen. Diese Werte sind in untenstehender Tabelle angegeben worden.

Lösung von S_x:	0·89% S_x + S. E.			Mittel
20 ccm Lösung auf	0·3 g S_μ	0·6 g S_μ	1·2 g S_μ	
$\frac{\Delta S_x}{S_x S_\mu}$	0·35	0·47	0·44	0·42
Lösung von $S\pi$:	0·70% $S\pi$.			
20 ccm Lösung auf	0·3 g S_μ	0·6 g S_μ	1·2 g S_μ	
$\frac{\Delta S\pi}{S\pi S_\mu}$	0·50	0·45	0·40	0·45

Man ersieht aus der Tabelle, dass die Mittelwerte für $\frac{\Delta S_x}{S_x S_\mu}$ und $\frac{\Delta S\pi}{S\pi S_\mu}$ einander nahezu gleich sind, so dass diese Versuche für die Identität von $S\pi$ und S_x sprechen. Dass der Wert für $\frac{\Delta S_x}{S_x S_\mu}$ etwas niedriger

ist, als derjenige für S_π, kann, wenn der Unterschied eine reelle Bedeutung hat, dadurch verursacht werden, dass der anwesende S. E. sich langsamer in S_μ umwandelt als S_π (man vergleiche 19.).

19. Abscheidung von S_μ aus Lösungen von S. E.

Die gleichen Versuche wurden nun angestellt mit Lösungen von S. E., wobei zu gleicher Zeit und in gleicher Weise eine Lösung von S_π angewandt wurde, um aus den Ergebnissen zu schliessen, ob S_μ sich schneller aus Lösungen von S_π abscheidet als aus solchen von S. E., oder umgekehrt. Eine Versuchsreihe mit S. E. sei hier in Einzelheiten mitgeteilt. Es wurde eine Lösung von S. E., welche 0·50% S. E. enthielt, mit wechselnden Mengen S_μ während 41 Stunden bei 25° rotiert. Zu gleicher Zeit wurde reines Toluol mit S_μ rotiert, und es wurde stets die gleiche Menge der Lösung, nämlich 25 ccm, benutzt.

Untenstehende Tabelle enthält die Ergebnisse.

	Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6	7	8
	Menge S_μ in g	0·00	0·01	0·05	0·10	0·20	0·40	0·80	0·80
Vor dem Versuche	% Total S	0·50	0·50	0·50	0·50	0·50	0·50	0·50	0·50
	% S. E.	0·50	0·50	0·50	0·50	0·50	0·50	0·50	0·50
Nach dem Versuche	% Total S	0·50	0·46	0·49	0·52	0·52	0·57	0·65	0·25
	id. korrigiert	0·50	0·46	0·48	0·48	0·48	0·45	0·40	0·25
	% S. E.	0·50	0·46	0·48	0·48	0·48	0·45	0·40	—
	Abnahme S. E. in %	0·00	0·04?	0·02	0·02	0·02	0·05	0·10	—
Nach dem Versuche	lösl. S_λ bei 0°	1·31	1·22	1·31	1·40	1·23	1·24	1·21	—
	% S. E.	0·38	0·29	0·38	0·47	0·30	0·31	0·28	—
	Abnahme S. E. in %	0·12	0·21	0·12	0·03	0·20	0·19	0·22	—

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass gar keine Übereinstimmung besteht zwischen der Abnahme des S. E. durch Totalschwefelbestimmung und der Abnahme durch Löslichkeitsbestimmung bei 0°. Letztere Bestimmungsweise liefert stets (ausser beim Versuche 4) viel höhere Werte für die Abnahme von S. E. Es besteht hier nicht, wie beim S_π, ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Abnahme durch Totalschwefelbestimmung und der Abnahme durch Löslichkeitsbestimmung, so dass man schliessen muss, dass in diesen Lösungen ein Teil des S. E., unabhängig von der Abscheidung als S_μ, sich in S_λ verwandelt hat. Dies ist an sich nicht unwahrscheinlich, denn S. E. verwandelt sich, unter Einfluss von Kali, und, wie später gezeigt werden soll (25), unter Einfluss von Ammoniak, leicht in S_λ. Es ist daher möglich, dass hier die Glaswände die Umwandlung von S. E. herbeigeführt haben. Dass die Umwandlung in S_λ unabhängig ist von der Abscheidung des S_μ, zeigt

Versuch 1, wo sich kein S_μ abgeschieden hatte, und doch 0·12 % S. E. verschwunden war.

Diese Versuche wurden in Flaschen von gewöhnlichem Glase ausgeführt. Wenn man die Lösung von S. E. in Jenaer Geräteglas aufbewahrt, ohne zu schütteln, so findet kaum eine merkliche Umwandlung statt.

Es wurde z. B. gefunden, dass eine Lösung von 0·54 % S. E. nach 6 Tagen noch 0·53 % S. E. enthielt.

Nun wurde für diese Lösungen wie unter 17 die mittlere Menge S. E. vor und nach dem Versuche berechnet, wobei darauf zu achten ist, dass S. E. sich zum Teile in S_λ verwandelt hat, und die Menge S. E. nach dem Versuche daher mit diesem Betrage zu verringern ist. Berechnet man hier $\frac{\Delta \text{ S. E.}}{\text{S. E.}}$, so findet man:

für Versuch 3	$\frac{\Delta \text{ S. E.}}{\text{S. E.}}$	= 0·04
4		0·04
5		0·05
6		0·12
7		0·26

Der Wert für Δ S. E. von Versuch 2 ist hier ausser Betracht gelassen, weil derselbe wahrscheinlich mit einem zufälligen Fehler behaftet ist.

Diese Werte von $\frac{\Delta \text{ S. E.}}{\text{S. E.}}$ sind in Fig. 6 graphisch als Funktion der zugesetzten Menge S_μ dargestellt worden. Man ersieht aus der Figur, dass die Kurve für S. E. praktisch eine Gerade ist, welche durch den 0-Punkt der Achsen geht, d. h. eine Lösung von S. E. scheidet ohne Zusatz von S_μ kein S_μ ab.

Nun wurde, wie erwähnt, zu gleicher Zeit mit dieser Lösung eine Lösung von S_π von annähernd gleicher Konzentration (0·47 %) mit S_μ rotiert. Die Resultate waren folgende:

1	0·1 g S_μ	$\frac{\Delta S_\pi}{S_\pi}$ = 0·11
2	0·2 „ „	= 0·24
3	0·8 „ „	= 0·88

Diese Werte sind auch in Fig. 6 eingesetzt worden und ergeben die obere Kurve. Aus der Lage der Kurven für S. E. und S_π geht hervor, dass S_π sich unter gleichen Umständen etwa dreimal so schnell als S_μ abscheidet als S. E.

Dann wurde untersucht, wie sich die Menge S. E. verhält, die sich als S_μ abscheidet, wenn man Lösungen von S. E. verschiedener Kon-

zentration mit S_μ rotiert. Dabei zeigte sich wieder, dass die Menge S. E., welche sich als S_μ absetzt, der Konzentration von S. E. nahezu proportional ist. Eine Lösung von S. E. scheidet also allen darin enthaltenen S. E. als S_μ ab, gleich wie eine Lösung von S_π allen S_π als S_μ abscheidet.

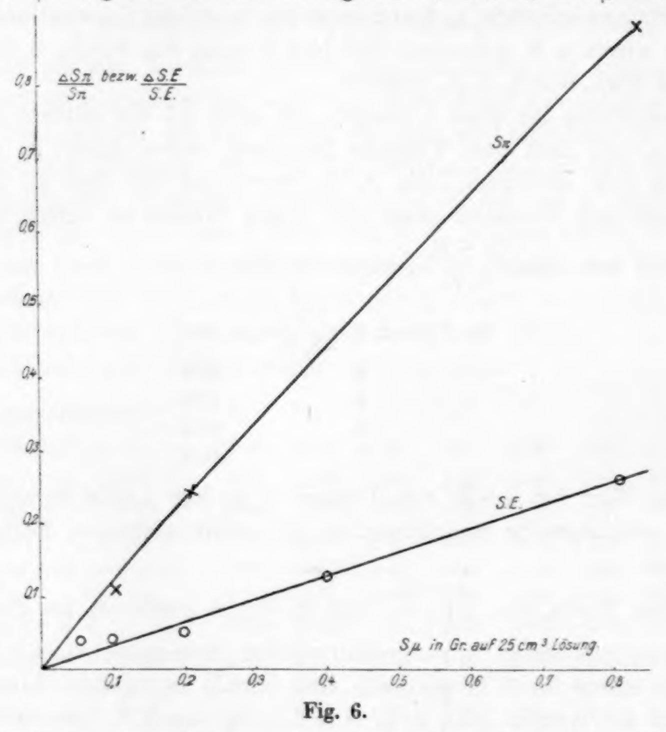


Fig. 6.

Die Versuchsergebnisse enthält untenstehende Tabelle. Dieselben sind graphisch in Fig. 7 dargestellt worden.

1 g S_μ auf 25 ccm Lösung

Versuchsnummer	Mittlerer S. E. - Gehalt	$\frac{\Delta \text{ S. E.}}{S_\mu}$
1	0·46	0·16
2	0·23	0·10
3	0·21	0·10
4	0·11	0·07
5	0·10	0·07

Wegen der geringen Abnahme des S. E.-Gehaltes sind die Werte von $\frac{\Delta \text{ S. E.}}{S_\mu}$ wenig genau. Bei Versuch 4 und 5 ist die Genauigkeit etwa $^1/_4$, bei Versuch 1 etwa $^1/_{10}$ des Wertes. Diese Unsicherheit in den betreffenden Werten ist in Fig. 7 durch Kreise angegeben worden.

Die unter 18 und 19 gewonnenen Resultate lassen sich also folgenderweise formulieren:

a) Lösungen von S. E. und S_π scheiden bei Anwesenheit von festem S_μ S_μ ab. Nicht aber (im Dunklen) bei Abwesenheit von S_μ.

b) Lösungen von S. E. und S_π scheiden all ihren Schwefel als S_μ ab, Lösungen von S. E. aber langsamer als solchen von S_π.

Es fragt sich nun, in welcher Weise diese Ergebnisse zu deuten sind. Am einfachsten wäre es, anzunehmen, dass es sich hier um Lösungen von S_μ handelt, und dass dieser Körper sehr langsam kristallisiert, so dass dies nur bei Anwesenheit von festem S_μ mit merklicher

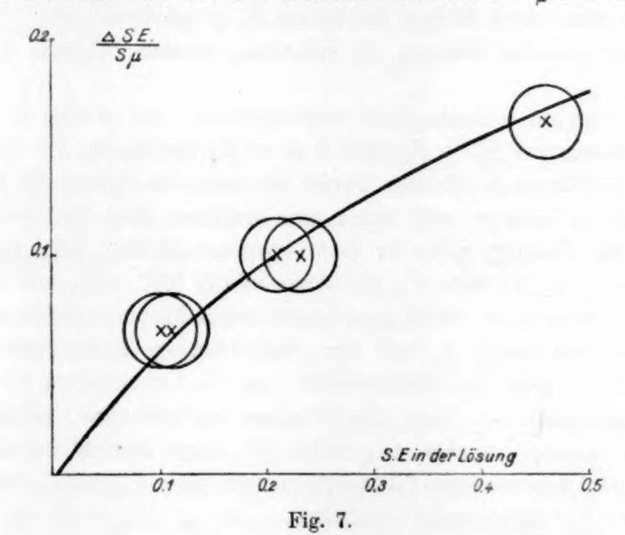


Fig. 7.

Geschwindigkeit vor sich geht. Diese Annahme ist aber nicht zulässig, denn es ist gezeigt worden, dass S_π und S. E. verschiedene Moleküle sind, also nicht beide S_μ sein können. Einer dieser beiden könnte allerdings S_μ sein.

Es ist jedoch möglich, dass S. E. und S_π sich in der Lösung in S_μ transformieren, welcher sich, wegen der geringen Kristallisationsgeschwindigkeit, nur bei Anwesenheit von festem S_μ mit merklicher Geschwindigkeit abscheidet. Dann soll, wenn es sich in diesen Lösungen um ein Gleichgewicht $S_\pi \rightleftarrows S_\mu$ und S. E. $\rightleftarrows S_\mu$ handelt, in der Lösung schliesslich eine gewisse Menge S. E. und S_π enthalten bleiben, und zwar so viel, als dem Gleichgewichtsverhältnisse S. E. : S_μ, bzw. $S_\pi : S_\mu$ in einer Lösung entspricht, welche an S_μ gesättigt ist.

Man kommt dann in Widerspruch mit dem Versuchsergebnisse, dass aller S. E. und S_π sich als S_μ abscheidet. Diese Unstimmigkeit braucht

jedoch nicht schwer zu wiegen, denn, wenn die Löslichkeit von S_μ sehr gering ist, z. B. 0·001°/₀, so kann die Menge S. E. oder S_π, welche in diesen Lösungen verbleibt, noch zehnmal so gross sein, ohne dass sich dies analytisch nachweisen lässt. Auch kann das Gleichgewicht S. E. $\rightleftarrows S_\mu$ und $S_\pi \rightleftarrows S_\mu$ sehr nahe an der Seite von S_μ liegen, wodurch die Menge S E. und S_π, welche in der Lösung verbleiben, äusserst klein wird.

Ausserdem ist aber die Möglichkeit zu betrachten, dass die Umwandlung nicht in der Flüssigkeit, sondern in der festen Phase stattfindet, indem S. E. und S_π mit S_μ Mischkristalle bilden und sich in dieser Form in S_μ verwandeln. Auch dann wird die abgeschiedene Menge S_μ der vorhandenen Menge des festen S_μ proportional sein. Um über diese Möglichkeiten Näheres zu erfahren, wurden folgende Versuche angestellt.

Zunächst sei bemerkt, dass, abgesehen von der Weise, in welcher die Transformation $S_\pi \rightarrow S_\mu$ oder S. E. $\rightarrow S_\mu$ stattfindet, die Geschwindigkeit des Vorgangs offenbar durch die Geschwindigkeit der Kristallisation von S_μ bedingt wird, wenn man annimmt, dass die Umwandlung sich in der Lösung, nicht im Bodenkörper vollzieht, oder man muss annehmen, dass der feste S_μ die Umwandlung S. E. $\rightarrow S_\mu$ und $S_\pi \rightarrow S_\mu$ katalytisch beeinflusst. Denn sonst könnte keine Proportionalität zwischen der zugesetzten Menge S_μ und der Abscheidungsgeschwindigkeit S_μ bestehen. Wenn man dagegen annimmt, dass die Umwandlung im Bodenkörper stattfindet, so folgt diese Proportionalität ohne weiteres aus dieser Annahme. Um nun eine Stütze für obige Ansicht beizubringen, wurden die Abscheidungsgeschwindigkeiten von S_μ aus S_π und S. E. bei 0° und 25° miteinander verglichen.

20. Vergleichung der Abscheidungsgeschwindigkeit von S_μ aus Lösungen von S. E. und S_π bei 0° und 25°.

Eine Umwandlung von S_π oder S. E. in der Lösung in S_μ wird bei Temperaturerhöhung schneller verlaufen. Die Kristallisation von S_μ aus übersättigten Lösungen kann bei höherer Temperatur sowohl schneller als langsamer vor sich gehen. Findet man daher, dass die Abscheidung von S_μ bei höherer Temperatur langsamer geht, so ist dadurch eine Stütze für die Ansicht gewonnen, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit in S_μ durch die Kristallisationsgeschwindigkeit von S_μ bestimmt wird. Wenn sich aber zeigt, dass die Abscheidung von S_μ bei höherer Temperatur schneller vor sich geht, so bleibt diese Frage unentschieden. Es wurden nun Lösungen von S. E. und S_π mit S_μ bei 0° und 25° während 90 Stunden kräftig geschüttelt. Die Flaschen im Bade von 0°

und von 25° waren mit dem gleichen Schüttelapparate verbunden, so dass das Schütteln in vollkommen gleicher Weise stattfand. Da gezeigt worden ist, dass die Abnahme der Menge S_π und S. E. in der Lösung annähernd der Konzentration und der zugesetzten Menge S_μ proportional ist, so soll der Wert $\frac{\Delta\,\text{S.E.}}{S_\mu\,.\,\text{S.E.}}$ und $\frac{\Delta\,S_\pi}{S_\mu\,.\,S_\pi}$ in einer Versuchsreihe nahezu konstant sein, und bei verschiedenen Versuchsreihen ein Mass für die Abscheidungsgeschwindigkeit geben.

So wurde gefunden:

Lösung S. E. = 0·57 %.

Versuch Nr.	S_μ in g auf 25 ccm	$\frac{\Delta\,\text{S.E.}}{S_\mu\,.\,\text{S.E.}}$ bei 0°	bei 25°
1	0·15	—	0·39
2	0·3	0·18	0·42
3	0·5	0·15	0·37
	Mittel	0·16	0·39

Lösung S_π = 0·50 %.

Versuch Nr.	S_μ in g auf 25 ccm	$\frac{\Delta\,S_\pi}{S_\mu\,.\,S_\pi}$ bei 0°	bei 25°
4	0·15	0·42	1·3
5	0·3	0·58	1·0
	Mittel	0·50	1·1

wobei bemerkt sei, dass die zweite Dezimale nicht ganz zuverlässig ist.

Man ersieht aus diesen Werten, dass die Abscheidung von S. E. und von S_π als S_μ bei niedriger Temperatur langsamer vor sich geht, so dass die oben gestellte Frage sich nicht beantworten lässt.

21. Versuche über die Abscheidung von S_μ aus Lösungen von S_π und S. E. in Schwefelkohlenstoff.

Unter 19. ist erwähnt worden, dass Lösungen von S. E. und S_π nicht allen Schwefel als S_μ abscheiden können, sondern dass stets eine gewisse Menge S. E. und S_π in der Lösung vorhanden sein muss, welche an S_μ gesättigt ist. Diese Mengen S. E. und S_π werden desto grösser sein, je grösser die Löslichkeit von S_μ in dem betreffenden Lösungsmittel ist. Nun deuteten die Versuche mit Toluol darauf hin, dass die nach Abscheidung von S_μ in der Lösung verbleibende Menge S_π und S. E. äusserst gering ist. Es wurden nun ähnliche Versuche mit CS_2 als Lösungsmittel angestellt. Die Löslichkeit von allen Schwefelformen ist in CS_2 weit grösser als in Toluol. Dies wird also auch für S_μ zutreffen. Es wäre nun möglich, dass sich in CS_2 deshalb nicht aller

S. E. und S_π als S_μ abscheidet, sondern dass ein Teil dieser beiden Schwefelformen als solcher in Lösung bleibt. Die Versuche wurden in der gleichen Weise ausgeführt wie diejenigen in Toluol. Nur wurde hier die Lösung in zugeschmolzenen Röhren geschüttelt. Die angewandte Menge war 1·7 g S_μ auf 25 ccm Lösung, die Temperatur 25°, die Dauer des Versuchs 13 Tage. Die Versuche mit Lösungen von S_π gaben ganz unregelmässige Resultate, diejenigen mit S. E. etwas bessere.

In untenstehender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt:

S_π-Gehalt	$\frac{\Delta S_\pi}{S_\pi . S_\mu}$	S. E.-Gehalt	$\frac{\Delta \text{S.E.}}{\text{S.E.} S_\mu}$
1·98	0·02	2·64	0·05
0·99	0·15	1·32	0·05
0·50	0·06	0·66	0·06
0·25	0·12	0·33	0·04
		Mittel	0·05

Die Resultate für die Lösungen von S_π sind so unregelmässig, dass man keine Beziehung zwischen dem Wert von $\frac{\Delta S_\pi}{S_\pi . S_\mu}$ und dem ursprünglichen S_π-Gehalt erkennen kann. Für die Lösungen von S. E. ist das Verhältnis $\frac{\Delta \text{S.E.}}{\text{S.E.} S_\mu}$ nahezu konstant, wie auch bei Lösungen in Toluol gefunden wurde.

Die angegebenen Werte zeigen im Vergleich mit den Werten unter 19., dass die Abscheidung von S_μ aus Lösungen von S. E. in CS_2 weit langsamer verläuft als aus Lösungen in Toluol. Bei erstern ist $\frac{\Delta \text{S.E.}}{\text{S.E.} . S_\mu}$ in 13 Tagen 0·05, bei letztern in 4 Tagen 0·39. Die Abscheidung aus Toluol beträgt also etwa 20 mal so viel bei gleicher Zeitdauer als die Abscheidung aus Schwefelkohlenstoff.

Es wurde hier auch, wie bei den Lösungen in Toluol, reiner CS_2 mit S_μ geschüttelt. Es zeigte sich dabei, dass das zugesetzte S_μ zum Teile als S_λ in Lösung ging, zum Teile aber auch mit gelber Farbe, welche von S.E. oder S_π herrühren muss. Eine Bestimmung der Löslichkeit von S_λ bei —80° zeigte, dass, wenn der gelöste Körper S_π ist, der Gehalt etwa 0·04 % betragen muss. Daraus geht schon hervor, dass die Abscheidung als S_μ von S_π, bzw. S. E. nicht so weit gehen kann, dass die Lösung gar keinen Schwefel enthält. Übrigens geben diese Versuche keinen Aufschluss über die Frage, welche die Beziehung zwischen S_π. S.E. und S_μ ist. Man kann annehmen, dass einer dieser

beiden mit S_μ identisch ist, und wird dann am ehesten S_π dem S_μ gleich setzen, weil aus Lösungen von S_π sich schneller S_μ absetzt als aus solchen von S. E.

22. S_π ist nicht identisch mit S_μ.

In den vorigen Abhandlungen sind schon verschiedene Stützen für die Auffassung beigebracht worden, dass S_π und S_μ verschiedene Moleküle darstellen.

Hier seien noch zwei neue Argumente für diese Auffassung angeführt. Eins kann man der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Lösungen von S. E. und S_π in Toluol entnehmen, welche Einwirkung unter 25, 26 ausführlicher beschrieben werden soll. Schüttelt man eine Lösung von S. E. in Toluol mit wässerigem Ammoniak schnell durch, so entsteht augenblicklich eine Trübung von S_μ. Offenbar verwandelt der NH_3 S. E. in S_μ, welcher sich abscheidet. Die Trübung von S_μ bleibt aber nur kurze Zeit bestehen, denn der grösste Teil desselben wird schnell in S_λ verwandelt, wodurch die Flüssigkeit sich wieder klärt. Man kann diese Erscheinung in zweierlei Weise erklären; entweder bewirkt das NH_3 eine Umwandlung von S. E. in S_μ, oder S. E. ist S_μ, und das anwesende NH_3 beschleunigt die Kristallisation desselben. Jedenfalls beweist der Versuch, dass S_μ sich bei Anwesenheit von NH_3 schnell abscheidet.

Wenn man nun den gleichen Versuch mit einer Lösung von S_π macht, so findet erst nach längerer Zeit eine geringe Abscheidung von S_μ statt. Weil nun aus dem Versuch mit S.E. hervorgeht, dass S_μ sich schnell abscheidet, kann man nicht annehmen, dass in einer Lösung, in welcher schon S_μ vorhanden ist, dieser sich langsamer abscheidet als in einer Lösung, in welcher derselbe erst gebildet werden muss. Wenn man daher S. E. oder S_π als S_μ betrachten will, so erlaubt der hier beschriebene Versuch dies nur für S.E., nicht für S_π.

Ein zweites Argument für die Verschiedenheit von S_π und S_μ kann man dem unten beschriebenen Verhalten des amorphen S_μ entnehmen.

23. Über die Darstellung von amorphem S_μ und die Verschiedenheit des amorphen S_μ vom flüssigen S_π.

In der dritten Abhandlung ist die Ansicht ausgesprochen worden, dass der gewöhnliche S_μ kristallisiert ist, und dass im schnell gekühlten Schwefel der S_μ zum Teile im amorphen Zustande anwesend ist. Dieser amorphe S_μ wird eine grössere Löslichkeit haben als der kristallisierte,

und es wäre daher möglich, dass Lösungen von S_π Lösungen des amorphen S_μ wären. Es sind gegen diese Betrachtungsweise schon mancherlei Einwände erhoben; doch schien es der Mühe wert, zu versuchen, ob sich amorpher S_μ darstellen und auf seine Löslichkeit untersuchen lässt.

Zunächst sei daran erinnert, dass der amorphe S_π (und S_x), nach der Abscheidung aus Toluol bei -80^0, sich beim Erwärmen sehr schnell löst. Wenn nun S_π amorpher S_μ ist, so ist ähnliches für den amorphen S_μ zu erwarten, besonders in Schwefelkohlenstoff.

Es wurde nun der amorphe S_μ in folgender Weise dargestellt. Bei der Destillation des Schwefels erhält man bekanntlich den Schwefel völlig amorph, wenn man den kondensierten Schwefeldampf anzündet und die brennenden Schwefeltröpfchen in Wasser auffängt. Diese stellen also eine Mischung von amorphem S_λ und S_μ (bzw. noch S_π) dar. Bringt man diese bei Zimmertemperatur mit CS_2 zusammen, so findet eine ziemlich schnelle Kristallisation des S_μ statt. Bei etwa -50^0 geht aber diese Kristallisation nicht mit merkbarer Geschwindigkeit vor sich. Man kann darauf ein Verfahren zur Darstellung des amorphen S_μ gründen. Wenn man nämlich diese Schwefeltröpfchen bei -50^0 mit CS_2 rührt, so wird man den S_λ und S_π daraus fortlösen und amorphen S_μ zurückhalten, oder wenn der amorphe S_μ löslich ist, so wird sich die ganze Masse in CS_2 lösen müssen.

Zur Ausführung dieser Versuche wurden die in oben angegebener Weise erhaltenen Schwefeltröpfchen möglichst fein zerrieben. Bei gewöhnlicher Temperatur sind dieselben zähe, durch Aufspritzen von flüssiger Luft werden dieselben aber hart, so dass sie in einem Mörser gepulvert werden können. Von diesem gepulverten Schwefel wurden nun etwa 2 g mit 75 g CS_2 bei -50^0 gerührt. Es ging dabei S_λ in Lösung, und zwar so viel, dass bei zwei Versuchen die Lösung

nach $2^1/_2$ Stunden	0·79% S,	0·96% S
und nach $4^1/_2$ Stunden	0·87% S,	1·00% S

enthielt.

Es war also nach $2^1/_2$ Stunden eine beträchtliche Menge S_λ in Lösung gegangen, welche nach weitern 2 Stunden noch wenig zugenommen hatte. Doch war hier der S_λ noch nicht vollständig extrahiert worden, denn dazu ist die totale in Lösung gegangene Menge Schwefel zu gering. Es wurde deshalb bei einem zweiten Versuch der Schwefel einige Male mit 50 g frischem CS_2 behandelt und die in Lösung gegangene Menge S_λ und S_π jedesmal bestimmt. Der Versuch ergab folgende Werte.

1·97 g S mit 4 × 50 g CS_2 bei — 50°

Nach 2½ Stunden	1·96 % S	0·2 % S_π
„ 1½ „	0·40 „	0·01 „
„ 1½ „	0·07 „	0·00 „
„ 2½ „	0·04 „	0·00 „

Man ersieht daraus, dass die erste Extraktion eine grosse Menge S_λ entfernte, die zweite etwa ein Fünftel der erstern, und dass die dritte und vierte Extraktion nur noch eine geringe Menge S lösten. Dieser Schwefel bestand zum grössten Teil aus S_λ, denn es wurde auf 2·47 % Totalschwefel nur etwa 0·2 % S_π entfernt. Der übrigbleibende Schwefel war bei gewöhnlicher Temperatur elastisch und hatte das Aussehen der ursprünglichen Schwefeltröpfchen. Derselbe war vielleicht etwas weicher, als vor der Extraktion des S_λ. Der zurückgebliebene Schwefel muss amorpher S_μ sein, der sich also nicht in Schwefelkohlenstoff löst. Derselbe erhärtet nach einiger Zeit durch Umwandlung in kristallisierten S_μ. Letzterer ist dunkler gelb gefärbt als der gewöhnliche S_μ, was durch die feinere Verteilung des letztern hervorgerufen wird. Diese Versuche zeigen also, erstens, dass S_μ in zwei verschiedenen Zuständen besteht: eine amorphe und eine andere, die daher als kristallisiert bezeichnet werden muss, und zweitens, dass der amorphe S_μ in CS_2 unlöslich ist, also von S_π verschieden sein muss.

Auch quantitativ stimmen die Mengen S_λ, S_μ und S_π, welche in dem destillierten Schwefel vorhanden sind, mit dem früher gefundenen überein (3. Mitteilung unter 5). Es wurde dort für den Gehalt an S_λ, S_μ und S_π

59, 37, und 4 % gefunden, hier berechnet man
58, 37 und 5 %.

Die Unlöslichkeit von flüssigem S_μ in CS_2 ist auch schon von andern festgestellt worden. So ist in den kolloiden Schwefellösungen nach Odén[1]) der Schwefel als flüssiger S_μ vorhanden, welcher sich nicht in CS_2 löst. Auch Smith und Holmes[2]) beobachteten, dass bei frisch gekühltem Schwefel bei der Extraktion mit CS_2 Tröpfchen flüssigen S_μ durch die Extraktionshülse gingen.

Diese Beobachtungen würden schon genügen, um die Verschiedenheit von flüssigem S_π und flüssigem S_μ darzutun, doch lässt sich den unter 17 erwähnten Versuchen noch ein Argument gegen die Identität von S_μ und S_π entnehmen.

Es wurde nämlich beobachtet, dass die Löslichkeit von S_π bei 0°

---

[1]) Nova Acta reg. Soc. Upsaliensis. 1911.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 468 (1903).

nicht konstant ist, sondern allmählich abnimmt, was einer Umwandlung des flüssigen S_π zuzuschreiben ist. Wenn nun diese Umwandlung in einer einfachen Kristallisation zu S_μ bestände, so wäre diese allmähliche Abnahme schwer zu erklären. Denn wegen der äusserst geringen Kristallisationsgeschwindigkeit des S_μ aus der Lösung würde die Konzentration der Lösung der Löslichkeit des flüssigen S_μ gleich sein, solange eine genügende Menge flüssiger S_μ vorhanden ist. Wenn diese verschwunden ist, so würde die Löslichkeit des Schwefels schnell auf 0·92 (die Löslichkeit von S_λ) fallen. Dagegen würde bei Zusatz von neuen Mengen Toluol stets eine allmähliche Abnahme der Löslichkeit beobachtet. Diese lässt sich in einfachster Weise dadurch erklären, dass der flüssige S_π sich langsam in flüssigen S_μ verwandelt und dieser wieder in festen S_μ. Der S_π wird, homogen mit flüssigem S_μ gemischt, eine geringere Löslichkeit haben als in reinem Zustande.

Es ist in der III. Mitteilung unter 8. gezeigt worden, dass der flüssige S_μ ziemlich schnell kristallisiert, so dass sich eine merkliche Temperaturerhöhung feststellen lässt. Etwas ähnliches liess sich beim S_π nicht feststellen. Bei drei Versuchen liess sich keine Wärmeentwicklung feststellen, die Umwandlung des flüssigen S_π verläuft offenbar viel langsamer als die Umwandlung von flüssigem S_μ in festen S_μ.

24. S. E. ist nicht identisch mit S_μ.

Die unter 22. und 23. beschriebenen Versuche lassen die Möglichkeit offen, dass S. E. mit S_μ identisch ist. Doch lassen sich auch gegen diese Annahme Bedenken äussern. Erstens ist unter 20. gezeigt worden, dass S_μ sich schneller aus Lösungen von S_π in Toluol, als aus solchen von S. E. in Toluol abscheidet. Wenn nun S. E. S_μ ist, während sich aus S_π erst S_μ bilden muss, so ist diese leichtere Abscheidung aus S_π schwer verständlich.

Auch in anderer Hinsicht verhält S. E. sich von S_μ verschieden.

Es ist in der ersten Abhandlung gezeigt worden (unter 2.), dass in S_2Cl_2 gelöster S_μ sich leicht abscheidet. Wäre nun S. E. S_μ, so sollte sich, wenn man S. E. in S_2Cl_2 löst, sofort aus der Lösung S_μ abscheiden. Diese Erscheinung tritt jedoch nicht auf, eine Lösung von S. E. in S_2Cl_2 bleibt klar.

Es hat sich also gezeigt, dass Lösungen von S_π und S. E. beide S_μ abscheiden, wenn dieselben mit festem S_μ geschüttelt werden, während man doch nicht annehmen kann, dass diese Lösungen S_μ als solchen enthalten. S_μ muss sich daher durch Umwandlung von S_π oder S. E. bilden, und es hat sich gezeigt, dass dies nur bei Anwesenheit von

festem S_μ stattfindet. Letzterer ist also als eine Art Katalysator für die Umwandlung $S\pi \rightarrow S_\mu$ und S. E. $\rightarrow S_\mu$ zu betrachten.

In welcher Weise diese katalytische Wirkung zustande kommt, lässt sich nicht entscheiden. Ob sich hier Mischkristalle von $S\pi$ und S. E. mit S_μ bilden, wobei die Umwandlung in der festen Phase stattfindet, oder ob eine Adsorption von $S\pi$ und S. E. an der Oberfläche des S_μ stattfindet, und die Umwandlung in der Adsorptionsschicht verläuft, oder ob endlich ein Fall von reiner heterogener Katalyse vorliegt, deren Möglichkeit vor kurzem von Marc[1]) bewiesen worden ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

25. Umwandlung von S. E. und $S\pi$ in $S\lambda$ in Toluollösung bei Anwesenheit von NH_3.

Die Umwandlung von S. E. und $S\pi$ in $S\lambda$ geht ohne Katalysatoren recht langsam vor sich, auch bei höherer Temperatur. Die Anwesenheit von Alkalien beschleunigt jedoch die Umwandlung in $S\lambda$, besonders von S. E. sehr stark, wie unter 11. gezeigt worden ist. Der unter 22. erwähnte Versuch zeigt ausserdem, dass auch wässeriges Ammoniak S. E. schneller in $S\lambda$ verwandelt als $S\pi$. Um besser vergleichbare Werte zu erhalten, wurde nun die Umwandlungsgeschwindigkeit untersucht von S. E. und $S\pi$ in Toluol, das eine geringe Menge von NH_3 in Lösung enthielt.

NH_3 ist sehr wenig in Toluol löslich, doch löst sich eine genügende Menge, um eine schnelle Umwandlung von S. E. in $S\lambda$ herbeizuführen. Wässeriges Ammoniak wurde dazu mit Toluol geschüttelt, wobei letzteres 0·032 % NH_3 aufnahm. Von dieser Lösung wurde 20 ccm auf 180 ccm einer Lösung von S. E. und $S\pi$ zugesetzt, so dass letztere Lösung etwa 0·003 % NH_3 enthielt. Dieselbe wurde dann in kleinen Flaschen auf 25° gehalten, nach bestimmten Zeiten mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, um das NH_3 zu entfernen, und der $S\pi$, bzw. S. E.-Gehalt durch Löslichkeitsbestimmung von $S\lambda$ bei 0° festgestellt.

Untenstehende Tabelle enthält die Resultate für Lösungen von S. E.

Zeit	% S. E.	Zeit	% S. E.
0	0·83	0	0·49
1h 21	0·07	15′ 45″	0·16
4h 55	0·06	41′ 45″	0·15
26h 25	0·03	4h 36′	0·10
		23h 0	0·04
		96h	0·03
		13 Tage	0·03

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 85, 65 (1913).

Für Lösungen von $S\pi$ wurde gefunden:

Zeit	% $S\pi$	Zeit	% $S\pi$
0	0·81	0	0·96
1^h 45′	0·74	4^h 8′	0·93
5^h 5′	0·73	23^h 30′	0·90
26^h 40′	0·63	96^h	0·76
		13 Tage	0·51

In Fig. 8 ist der Verlauf des S. E.-, bzw. $S\pi$-Gehalts als Funktion der Zeit graphisch dargestellt worden. Es zeigt sich, dass S. E. weit schneller durch NH_3 umgewandelt wird als $S\pi$. Bei den Kurven für $S\pi$ zeigt sich, dass anfangs die Umwandlung schneller verläuft als nachher, während doch die Konzentration des $S\pi$ nur unbedeutend abgenommen hat. Dies kann zweierlei Gründe haben. Erstens verschwindet

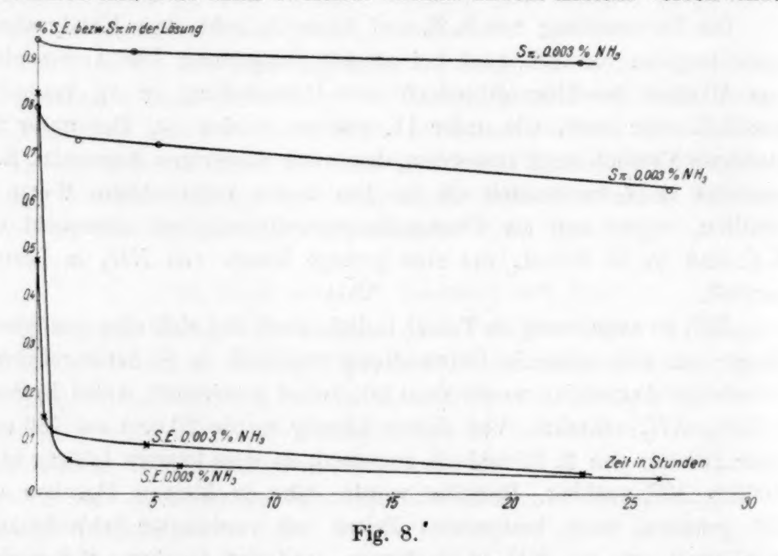


Fig. 8.

das NH_3 allmählich, wie sich an dem Geruch erkennen lässt. Zweitens aber ist es möglich, dass die erste schnelle Abnahme des Schwefelgehaltes nicht vom $S\pi$ herrührt, sondern vom S. E., welcher sich weit schneller umwandelt. Dann sollte aber eine Lösung von $S\pi$ auch eine geringe Menge S. E. enthalten müssen.

26. Lösungen von $S\pi$ in Toluol, welche dargestellt worden sind aus Schwefel, der auf 170° erwärmt worden ist, enthalten neben $S\pi$ wahrscheinlich eine geringe Menge S. E.

Bis jetzt ist die Frage, ob sich S. E. beim Erhitzen von S_λ neben S_μ und $S\pi$ bildet, nicht erörtert worden. Unter 16. ist angegeben, dass

eine Lösung von S_π 0·51% S. E. aufnimmt, während die Löslichkeit von S. E. in reinem Toluol 0·54% beträgt. Der Unterschied lässt sich durch die Annahme erklären, dass S_π die Löslichkeit von S. E. erniedrigt oder durch die Annahme, dass eine Lösung von S_π schon eine geringe Menge S. E. enthält. Weil sich nun gezeigt hat, dass sich S. E. durch NH_3 sehr viel schneller in S_λ verwandeln lässt als S_π, so wäre es möglich, den S. E. aus einer Lösung von S_π zu entfernen, ohne den S_π in allzu grosser Menge zu zerstören. Schüttelt man nämlich eine Lösung von S. E. mit wässerigem Ammoniak, so ist die gelbe Farbe sofort verschwunden, während dieselbe bei S_π längere Zeit bestehen bleibt.

Man kann nun die Löslichkeitskurve von S. E. in Lösungen von S_π und S_λ bestimmen, wie dies unter 18. für die Löslichkeitskurve von S_λ in S_π getan ist. Diese Kurve gibt dann allerdings nicht die wahre Löslichkeit, denn die Lösung von S_π kann schon eine gewisse Menge S. E. enthalten, und die gefundene Löslichkeit ist dann um diesen Betrag zu klein. Wenn man nun nachher eine Lösung von S_π mit wässerigem Ammoniak ausschüttelt, wobei der S. E. verschwindet, und man bestimmt wieder die Löslichkeit von S. E., so wird man, falls die ursprüngliche Lösung schon S. E. enthielt, einen grössern Wert für die Löslichkeit von S. E. finden müssen.

Für die Bestimmung der Löslichkeitskurve wurden Lösungen von bekanntem S_π-Gehalt, welche an S_λ gesättigt waren, bei 0° mit S. E. gerührt und die Menge S. E. bestimmt, welche dabei in Lösung geht.

Die Ergebnisse waren folgende:

% S_λ	% S_π	% S. E.
0·92	0·0	0·55
0·92	0·30	0·53
0·92	0·60	0·51
0·92	0·63	0·51
0·92	1·20	0·41
0·92	1·32	0·39
0·92	1·33	0·36

Diese Löslichkeitskurve ist in Fig. 9 durch ◯ dargestellt worden. Es zeigt sich, dass die Löslichkeit von S. E. durch S_π sehr merklich erniedrigt wird, und dass die Kurve nicht eine Gerade ist.

Wenn man nun diese Lösungen mit NH_3 behandelt und nachher das NH_3 wieder mit verdünnter H_2SO_4 entfernt, so findet man untenstehende Werte:

% S_λ	% S_π	% S. E.
0·92	1·21	0·44
0·92	1·18	0·43

Diese Werte sind in Fig. 9 durch ▲ angegeben worden. Tatsächlich liegen diese Werte etwas oberhalb der Löslichkeitskurve, so dass ein geringer Gehalt an S. E. wahrscheinlich ist. Derselbe wird jedoch bei 1·2% S_π 0·03% S. E. nicht übersteigen.

Zu dem gleichen Resultat gelangt man, wenn man eine Lösung von S_π und S_λ mit Quecksilber schüttelt. Hierbei wird (man vgl. 35.) der S. E. weit schneller in S_λ verwandelt als S_π. Nachdem nun zwei

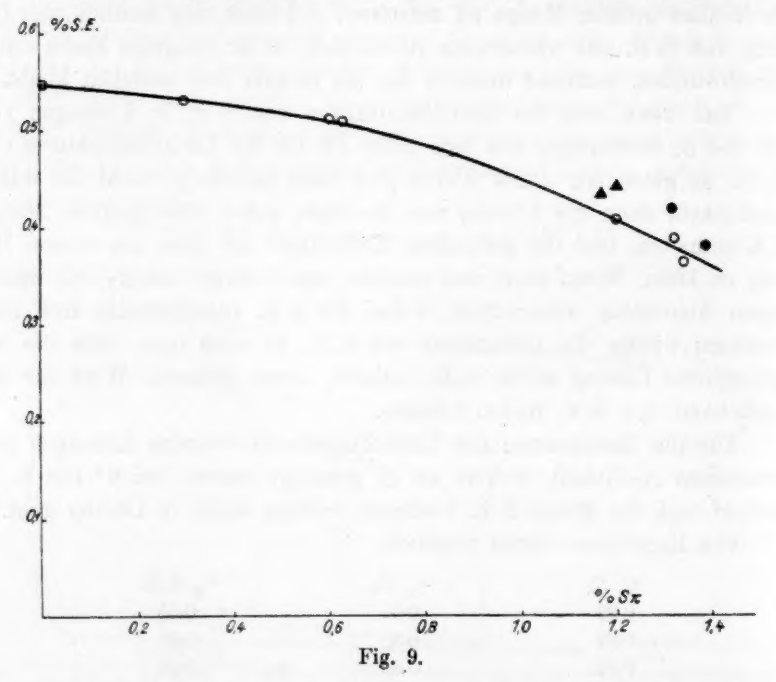


Fig. 9.

Lösungen von S_π und S_λ während einer halben Stunde mit Quecksilber geschüttelt worden waren, wobei der eventuell anwesende S. E. in S_λ verwandelt worden war, wurde die Löslichkeit von S_λ und S_λ + S. E. in diesen Flüssigkeiten bei 0° bestimmt.

Es wurde gefunden:

% S_λ	% S_π	% S. E.
0·92	1·39	0·38
0·92	1·32	0·42

Diese Werte sind durch ● in Fig. 9 dargestellt worden. Auch diese Punkte liegen etwas oberhalb der Kurve, welche gefunden wurde, wenn der S. E. nicht zuvor aus den Lösungen entfernt wurde.

27. Die Umwandlung von S. E. im festen Zustande, im Dunkeln und im Lichte.

Wenn man den festen S. E. aufbewahrt, so erblasst die Farbe allmählich, und beim Lösen in CS_2 bleibt ein Rückstand von S_μ.

Es wurden deshalb einige Versuche angestellt, um zu erkennen, wie schnell die Umwandlung vor sich geht. Dazu wurden verschiedene Präparate von S. E. von verschiedenem Alter in bekannter Menge in einer gegebenen Menge Toluol gelöst und der Totalschwefelgehalt der Lösung bestimmt. Hieraus berechnet sich die Menge ungelöster S_μ. Der in Lösung gegangene Schwefel kann S. E. und S_λ sein. Um die Menge dieser beiden Schwefelformen zu finden, wurde ausser dem Totalschwefelgehalt auch die Löslichkeit von S_λ bei 0° bestimmt.

Es zeigte sich nun, dass beim Verschwinden von S. E., S_μ und S_λ gebildet wird, wie aus folgenden Ergebnissen hervorgeht.

	Alter des Präparates	% S. E.	% S_μ	% S_λ
1	6 Tage	78	17	5
2	22 „	50	22	28
3	35 „	61	19	20
4	41 „	53	25	22

Diese Werte zeigen, dass die Umwandlung von S. E. ziemlich langsam verläuft, denn nach 41 Tagen ist noch nicht die Hälfte verschwunden. Die Menge S_μ und S_λ, welche sich gebildet hat, ist bei den ältern Präparaten nahezu gleich; bei dem S. E., der 6 Tage aufbewahrt worden war, ist jedoch die Menge S_μ beträchtlich grösser, als die Menge S_λ. Man könnte daraus schliessen, dass bei längerem Aufbewahren sich S_λ aus S_μ bildet, was auch tatsächlich stattfinden muss. Doch ist es wahrscheinlich, dass S_λ sich auch direkt aus S. E. bildet, denn die Geschwindigkeit, mit welcher fester S_μ sich in festen S_λ umwandelt, ist nicht so gross, dass hierdurch die bedeutenden Mengen S_λ in den Präparaten 2, 3 und 4 erklärt werden könnten.

Übrigens zeigt es sich, dass die Umwandlungsdauer bei den verschiedenen Präparaten nicht ganz übereinstimmt, denn beim zweiten Präparate war die Umwandlung nach 22 Tagen weiter fortgeschritten als beim dritten nach 35 Tagen und beim vierten nach 41 Tagen.

Weiter wurde beobachtet, dass die Farbe des S. E. im Lichte schneller abnimmt als im Dunkeln. Um diesen Unterschied in der Umwandlungsgeschwindigkeit im Lichte und im Dunkeln analytisch festzustellen, wurden zwei Portionen des gleichen Präparats während 12 Tagen aufbewahrt, der eine Teil im Dunkeln, der andere im Lichte, und zwar

vor einem Fenster am Norden, im November. Die Lichtintensität war also sehr gering. Das Präparat wurde jeden Tag umgerührt, um neue Oberflächen dem Lichte auszusetzen. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

		% S. E.	% S_μ	% S_λ
Im Dunkeln:	1	75	10	15
	2	76	11	13
	Mittel	75	11	14
Im Lichte:	1	20	17	63
	2	14	17	69
	Mittel	17	17	66

Es zeigt sich also, dass durch ganz schwache Belichtung die Menge S_μ von 11 auf 17 % steigt, die Menge S_λ von 14 auf 66 %. Die Bildung von S_λ wird also vom Licht mehr begünstigt, als die Bildung von S_μ.

In Lösungen von S_λ findet bekanntlich durch Belichtung eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten von S_μ statt[1]), d. h. die Bildungsgeschwindigkeit von S_μ aus S_λ wird mehr beschleunigt, als der umgekehrte Vorgang. In Analogie mit dieser Erscheinung könnte man erwarten, dass auch beim S. E. die Bildung von S_μ im Lichte mehr in den Vordergrund treten würde. Doch sind die beiden Erscheinungen nicht völlig vergleichbar, denn es handelt sich hier wahrscheinlich nicht um die Verschiebung eines homogenen Gleichgewichts, sondern um die Zersetzung eines instabilen Körpers in ein heterogenes Gebilde.

Es schien nun in dieser Beziehung wünschenswert, zu prüfen, ob auch der feste S_μ sich im Lichte schneller in S_λ verwandelt als im Dunkeln. Dies konnte jedoch nicht festgestellt werden. Es wurde eine Portion von S_μ während 24 Tagen im Lichte aufbewahrt, eine zweite Portion im Dunkeln. Nach dieser Zeit wurde eine gleiche Menge, 0·38 g, der beiden Schwefelproben mit 25 ccm Toluol bei 25° während 48 Stunden rotiert. Der Schwefelgehalt der beiden Lösungen war nach dieser Zeit gleich, nämlich 0·13 %.

Die Umwandlung von S. E. kann in zweierlei Weise verlaufen, nämlich als S. E. $\rightarrow S_\mu \rightarrow S_\lambda$, oder auch direkt als S. E. $\rightarrow S_\lambda$. Weil nun im Lichte die Umwandlung $S_\mu \rightarrow S_\lambda$ nicht merklich beschleunigt wird, muss man annehmen, dass im Lichte die Umwandlung hauptsächlich nach dem Schema S. E. $\rightarrow S_\lambda$ und S. E. $\rightarrow S_\mu$ verläuft, während die Umwandlung $S_\mu \rightarrow S_\lambda$ nur von untergeordneter Bedeutung ist.

[1]) Man vgl. z. B. Rankine, Journ. Phys. Chem. **11**, 1 (1907).

28. Umwandlung von S_π und S. E. in Lösungen in Toluol im Lichte.

Nachdem sich ergeben hatte, dass der feste S. E. sich im Lichte viel schneller in S_λ verwandelt, als im Dunkeln, wurde auch die Lichtwirkung bei Lösungen von S_π und S. E. auf die Bildung von S_λ untersucht.

Es wurde eine Lösung von S_π und S_λ, in welcher die Löslichkeit von S_λ bei 0° 2·09% betrug, während 13 Tagen dem Lichte ausgesetzt, und zwar im November, am Norden, so dass die Lichtintensität sehr gering war. Doch zeigte sich eine merkliche Beschleunigung der Umwandlung $S_\pi \rightarrow S_\lambda$.

In den Lösungen, welche im Dunkeln aufbewahrt wurden, war der S_π-Gehalt bei zwei Versuchen um nur 0·02% abgenommen, während im Lichte diese Abnahme 0·27, bzw. 0·20% betrug.

Ausserdem schied sich bei den belichteten Lösungen eine geringe Menge S_μ ab. Dieselbe war aber so gering, dass sie sich einer quantitativen Bestimmung entzog.

Bei Lösungen von S. E. konnte dagegen eine merkliche Beschleunigung der Bildung von S_λ im Lichte nicht beobachtet werden. Zwei Teile der gleichen Lösung enthielten nach 16 Tagen Aufbewahren im Dunkeln 0·40, bzw. 0·37, im Mittel **0·39**% S. E. Zwei andere Teile der gleichen Lösung wurden während der gleichen Zeit im Lichte aufbewahrt. Dieselben zeigten einen S. E.-Gehalt von 0·40, bzw. 0·31, im Mittel **0·36**% S. E. Der Unterschied ist zu gering, um auf eine merkliche Umwandlung von S. E. in S_λ durch Belichtung schliessen zu können.

29. Spezifisches Gewicht von Lösungen von S_λ, S. E. und S_π in Schwefelkohlenstoff bei 25°.

Zum Vergleich der Eigenschaften der verschiedenen Schwefelformen wurde das spezifische Gewicht und die Viskosität der Lösungen in Schwefelkohlenstoff bei 25°, sowie der Brechungsindex in Toluollösung bei 17° bestimmt. Die Lösungen von S_λ und S. E. wurden hergestellt, indem eine bekannte Menge dieser Körper in eine bekannte Menge CS_2, bzw. Toluol, gelöst wurde. Die Lösungen von S_π wurden erhalten durch Erwärmen von auf 160° erhitztem Schwefel mit CS_2, bzw. Toluol. Den in Lösung gegangenen S_λ liess man bei —80, bzw. 0° auskristallisieren, und man bestimmte den Gesamtschwefelgehalt und den S_π-Gehalt. Diese Lösungen enthalten stets eine Mischung von S_π und S_λ, die verschiedenen Eigenschaften sind als Funktion der Totalschwefelgehalte angegeben worden.

Für das spezifische Gewicht der Lösungen bei 25°, bezogen auf Wasser von 4°, wurde gefunden:

% S_λ	Spez. Gew.	% S.E.	Spez. Gew.	% S	% S_π	Spez. Gew.
0	1·2558	0	1·2558	0	0	1·2558
5·35	1·2819	3·61	1·2736	6·36	3·25	1·2864
13·12	1·3205	7·92	1·2955	12·91	6·60	1·3202

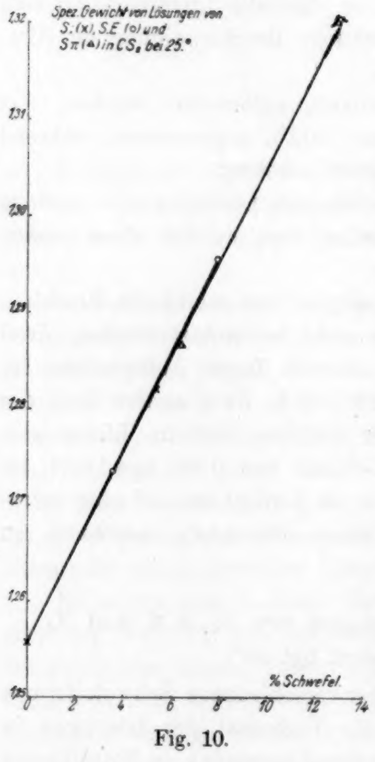


Fig. 10.

Diese Werte sind in Fig. 10 graphisch dargestellt worden. Die Dichte der verschiedenen Schwefelformen in CS_2-Lösungen zeigt sich sehr wenig verschieden. Für S. E. ist dieselbe etwas grösser als für S_λ und S_π. Ersterer hat auch im festen Zustande nach Engel eine grössere Dichte als S_λ, nämlich 2·135 gegen 2·06. Die Dichte von S_π wird von derjenigen von S_λ wenig verschieden sein.

30. Viskosität von Lösungen von S_λ, S. E. und S_π in Schwefelkohlenstoff bei 25°.

Die Viskosität wurde bestimmt mittels eines Viskosimeters von Ostwald, wobei der von Thorpe und Rodger[1]) gefundene Wert für Schwefelkohlenstoff, 0·00354, den Beobachtungen zugrunde gelegt wurde.

Für die Viskosität der Schwefellösungen bei 25° wurde gefunden:

% S_λ	$\eta \cdot 10^3$	% S.E.	$\eta \cdot 10^3$	% S	% S_π	$\eta \cdot 10^3$
0	3·54	0	3·54	0	0	3·54
5·35	3·82	3·61	3·72	6·36	3·25	3·84
13·12	4·25	7·92	3·90	12·91	6·60	4·24

In Fig. 11 sind diese Werte graphisch dargestellt worden. Man ersieht daraus, dass die Werte für die Viskosität praktisch auf einer Kurve liegen. Nur der Wert für 7·92 % S. E. ist etwas kleiner als die

[1]) Phil. Trans. **185 A**, 397 (1894).

andere. Bei grössern Konzentrationen ist also die Viskosität von Lösungen von S. E. etwas niedriger als von solchen von S_λ und S_π.

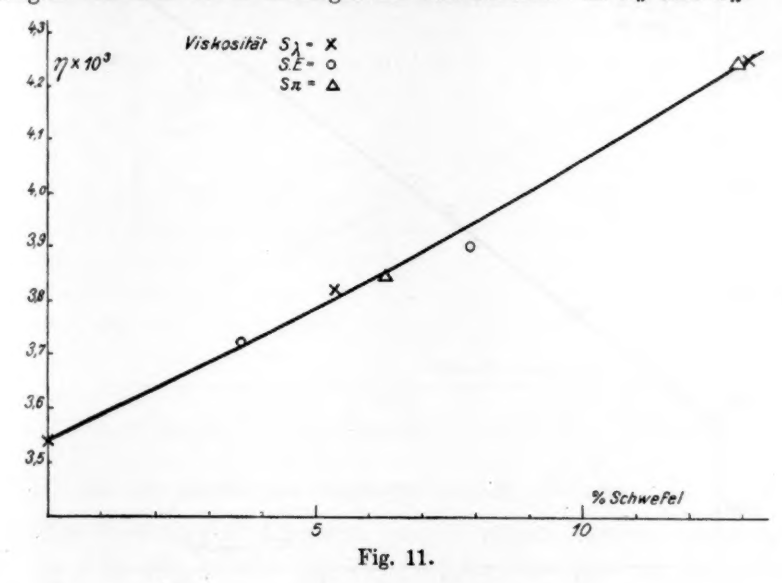


Fig. 11.

31. Der Brechungsindex von Lösungen von S_λ, S. E. und S_π in Toluol bei 17°.

Für die Bestimmung des Brechungsindex wurden Lösungen in Toluol benutzt anstatt solcher in Schwefelkohlenstoff, weil bei letzterem Lösungsmittel wegen der starken Dispersion eine genaue Einstellung des Refraktometers schwer zu erhalten war. Ausserdem ist, bei Anwendung von CS_2, eine Änderung der Zusammensetzung der Lösung beim Einbringen in das Refraktometer mehr zu befürchten als beim Toluol, wegen der grössern Flüchtigkeit. Die Lösungen in Toluol haben dagegen den Nachteil, dass die gelöste Schwefelmenge geringer ist.

Es wurden untenstehende Brechungsindizes gefunden:

% S_λ	n	% S.E.	n	% $S_\lambda + S_\pi$	n
0	1·4978	0·3	1·4978	0	1·4978
0·53	1·4988	0·53	1·4988	1·01	1·4998
0·92	1·4995	1·15	1·5001	2·34	1·5021

In Fig. 12 sind diese Werte gezeichnet werden.

Die Figur zeigt, dass die Brechungsindizes nahezu auf einer Kurve liegen. Auch in dieser Hinsicht bestehen also keine auffallenden Unterschiede zwischen den verschiedenen Schwefelmolekülen.

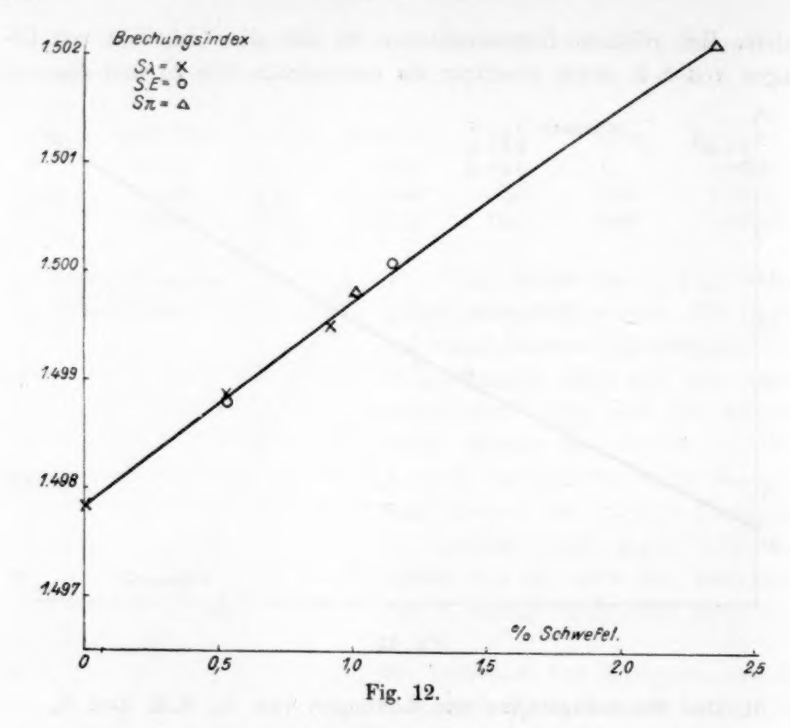


Fig. 12.

32. Vergleichung der Dichte von Lösungen von S_x und S_π in Toluol.

Die unter 17. behandelte Frage nach der Gleichheit oder Verschiedenheit von S_π und S_x ist dort nicht entschieden worden. Es wurde deshalb versucht, ob durch Bestimmung der Dichte von Lösungen von S_π und S_x die Verschiedenheit dieser beiden Körper sich feststellen liess. Dazu wurde einerseits die Dichte bestimmt von Lösungen von S_x, welche an S. E. und S_λ bei 0° gesättigt waren, anderseits von solchen von S_π, die an S. E. und S_λ gesättigt waren. Sind S_π und S_x identisch, so sind auch die Lösungen in Toluol, bei einer gegebenen Temperatur an S. E. und S_λ gesättigt, identisch, und dieselben sollen die gleiche Dichte aufweisen.

Es wurde gefunden für das spezifische Gewicht bei 25°:

für S_x:	2·90 % Gesamtschwefel	0·8743
	2·22 % „	0·8712
für S_π:	2·80 % „	0·8739
	2·13 % „	0·8707

In Fig. 13 sind diese Werte gezeichnet worden. Dieselben liegen vollkommen auf dem gleichen Grade, die Dichte von Lösungen von S_π

und S_x ist demnach identisch. Es lässt sich also aus diesen Versuchen nicht schliessen, dass $S\pi$ und S_x verschieden sind.

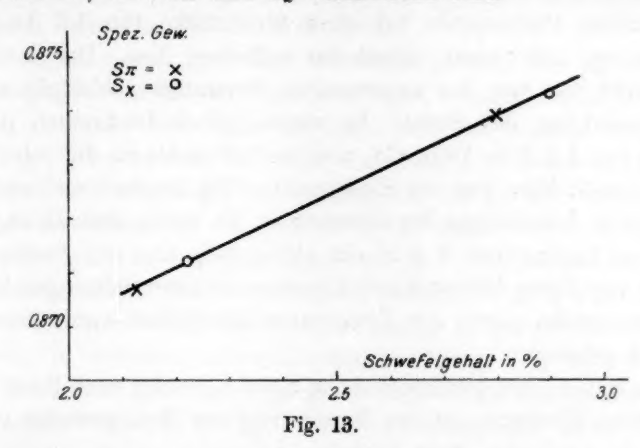


Fig. 13.

33. Die Farbe von Lösungen von $S\lambda$, $S\pi$ und S. E.

Wie erwähnt, sind Lösungen von $S\lambda$ nahezu farblos, solche von $S\pi$ und S. E. gelb gefärbt. Die Farbe ist bei Lösungen von $S\pi$ stärker gelb als bei Lösungen von S. E. der gleichen Konzentration. Die Absorptionsspektra der beiden Lösungen weisen keine auffälligen Unterschiede auf.

34. Molargewichte von S. E. und $S\pi$.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass S. E. und $S\pi$ in Schwefelkohlenstoff, auch bei höherer Temperatur, sich nur langsam in $S\lambda$ verwandeln, konnte zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung dieser Körper in Schwefelkohlenstoff geschritten werden.

Der angewandte Apparat war ein Glasrohr mit Kühler und einem seitlichen Rohre zum Einbringen der Substanz. Derselbe wurde in einem Luftmantel in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur einige Zehntelgrade unter dem Siedepunkte des Schwefelkohlenstoffs gehalten wurde. Die Lösung wurde durch eine auf einen Glasstab gewundene Platinspirale elektrisch erhitzt[1]). Die Temperatur wurde mit einem Beckmannschen Thermometer bestimmt. Die benutzten Korke waren mit Schwefelkohlenstoff extrahiert worden. Der angewandte Schwefelkohlenstoff war nach Obach[2]) gereinigt worden, derselbe ging beim Destillieren innerhalb 0·1° über.

[1]) Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 117 (1908).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **134**, 299 (1882).

Zur Prüfung des Apparates wurde zunächst das Molargewicht vom rhombischen Schwefel bestimmt. Dabei zeigte sich, dass mit der angewandten Platinspirale bei einer Stromstärke von 1·5 Ampère die Überhitzung sich nicht vollständig aufheben liess. Der beobachtete Siedepunkt war von der angewandten Stromstärke abhängig und sank bei Verstärkung des Stroms. Es wurde jedoch beobachtet, dass eine Lösung von 1 g S in 100 g CS_2 viel leichter siedet als der reine Schwefelkohlenstoff. Hier war der Siedepunkt völlig konstant und unabhängig von kleinen Änderungen der Stromstärke. Es wurde deshalb angefangen mit einer Lösung von 1 g S auf 100 g CS_2, und die Siedepunktserhöhung von dieser Lösung durch Zusatz neuer Schwefelmengen bestimmt. Die Stromstärke, sowie die Temperatur des Bades wurde stets genau konstant gehalten.

Die molare Siedepunktserhöhung des CS_2 beträgt nach Beckmann[1]) 22·7. Diese Konstante ist der Berechnung der Molargewichte zugrunde gelegt. Es wurde für S_λ gefunden.

g S_λ auf 100 g CS_2	Siedepunktserhöhung		Molargewicht
1·130	0·103		260
2·130	0·197		256
3·310	0·312		252
		Mittel	256

Der Mittelwert des Molargewichts entspricht genau S_8, der Molekülgrösse des S_λ.

Nun wurden die gleichen Versuche mit S. E. angestellt. Es wurden vier verschiedene Präparate dargestellt, dieselben wurden einige Male mit Toluol gewaschen und nach Abstreifen auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Als der Geruch nach Toluol verschwunden war, wurden dieselben in den Siedepunktsapparat gebracht, in dem eine Lösung von 1 g S_λ auf 100 g CS_2 siedete. Die beobachteten Siedepunktserhöhungen waren folgende:

g S. E. auf 100 g CS_2	Siedepunktserhöhung	Molargewicht
1·538	0·191	191
2·863	0·347	195
3·667	0·436	199
4·679	0·522	202

Eine zweite Versuchsreihe lieferte:

1·224	0·170	170
2·450	0·332	175

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 437 (1890).

Der Mittelwert des Molargewichts ist also 189, entsprechend einer Molargrösse $S_{5.9}$. Es lässt sich also mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass das Mol des S. E. S_6 ist.

Weniger genau lässt sich das Molargewicht des $S\pi$ bestimmen. Derselbe lässt sich ja nicht rein gewinnen, sondern nur in Mischungen mit $S\lambda$, und man kann daher zunächst nur das mittlere Molargewicht von $S\lambda + S\pi$ bestimmen. Es wurde eine möglichst konzentrierte Lösung von $S\pi$ und $S\lambda$ hergestellt, indem Schwefel, der auf 170° erhitzt worden war, in der Wärme in CS_2 gelöst wurde. Dann wurde diese Lösung bei —80° gerührt, bis der überschüssige $S\lambda$ sich abgeschieden hatte. Die Lösung enthielt, bei —80° an $S\lambda$ gesättigt, 9·67% Gesamtschwefel. Nun wurden bekannte Mengen dieser Lösung in den Siedepunktsapparat gebracht, in welchem sich eine bekannte Menge CS_2 befand. Hieraus ergibt sich unter Berücksichtigung des zugesetzten Schwefelkohlenstoffs, die Menge S auf 100 g CS_2 im Siedepunktsapparat. Dann wurde der Siedepunkt bestimmt, wieder eine bekannte Menge der Lösung zugesetzt, wieder der Siedepunkt bestimmt usw. In dieser Weise ergab sich:

g $S\pi + S\lambda$ auf 100 g CS_2	Siedepunkts-erhöhung		Molargewicht	Molargrösse für $S\pi$
1·503	0·174		204	$S_{3·9}$
2·353	0·269		207	$S_{4·2}$
3·145	0·366		203	$S_{3·9}$
3·947	0·472		199	$S_{3·6}$
		Mittel	203	$S_{3·9}$

Das mittlere Molargewicht für die Mischung von $S\pi$ und $S\lambda$ war also 203, entsprechend einer mittleren Molargrösse $S_{6·33}$.

Weil das Mol von $S\lambda$ S_8 ist, muss dasjenige von $S\pi$ beträchtlich kleiner sein als S_8, um einen Mittelwert von $S_{6·33}$ liefern zu können. Um nun die wahre Molargrösse von $S\pi$ zu berechnen, können wir die in der dritten Abhandlung angegebene Methode zur Berechnung der Menge $S\pi$ in der Lösung benutzen. Dort ist in Fig. 3, S. 4 die Kurve gegeben, welche gestattet, den $S\pi$-Gehalt aus dem Totalschwefelgehalt zu berechnen, für Lösungen, welche bei —80° an $S\lambda$ gesättigt sind. Man entnimmt dieser Kurve, dass die hier benutzte Lösung, mit 9·67% Gesamtschwefel, 4·8% $S\pi$ enthält. Dies ist jedoch nicht der Wert des wahren $S\pi$-Gehaltes, denn die aus der Figur abgeleiteten Werte müssen mit einem konstanten Faktor multipliziert werden, um den wahren $S\pi$-Gehalt zu bekommen. Dieser Faktor lässt sich berechnen in der Annahme, dass der $S\pi$ beim Aufbewahren nur in S_μ, nicht auch zum Teile in $S\lambda$ verwandelt. Man findet für denselben den Wert 0·78 (III.

S. 9). Danach ist der wahre S_π-Gehalt der hier benutzten Lösung 3·75%, der S_λ-Gehalt also 5·92%. Hat man nun eine Mischung von $x S_\pi$ und $1 - x S_\lambda$, und stellt man die Molargrösse von S_π durch S_a dar, so wird das mittlere Molargewicht:

$$m = 32\,ax + 8\,(1 - x) \times 32$$

oder

$$a = \frac{m - 256\,(1 - x)}{32x}.$$

x ist hier 0·398 und $1 - x$ 0·602. Also wird

$$a = \frac{m - 154}{12{\cdot}7}.$$

In dieser Weise findet man die Molargrösse für S_π, welche in der vierten Spalte umstehender Tabelle angegeben worden ist. Der Mittelwert ist $S_{3\cdot9}$.

Eine zweite Versuchsreihe lieferte ein ähnliches Resultat. Die angewandte Lösung von $S_\lambda + S_\pi$ enthielt, bei -80^0 an S_λ gesättigt, 11·65% S, entsprechend 4·3% S_π und 7·35% S_λ. Mit dieser Lösung wurde wie oben das Molargewicht bestimmt und gefunden:

g $S_\pi + S_\lambda$ auf 100 g CS_2	Siedepunktserhöhung	Molargewicht	Molargrösse für S_π
1·202	0·135	210	$S_{4\cdot1}$
2·161	0·239	214	$S_{4\cdot5}$
3·090	0·327	213	$S_{4\cdot4}$
4·335	0·475	212	$S_{4\cdot3}$
		Mittel 212	$S_{4\cdot3}$

Im Mittel ist also für die Molargrösse des S_π in den beiden Versuchsreihen $S_{4\cdot1}$ gefunden. Man kann also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit behaupten, dass das Mol von S_π durch S_4 dargestellt wird.

Diese Zahl ist dadurch etwas unsicher, dass der Faktor zur Berechnung des S_π-Gehaltes gefunden wurde mittels der Annahme, dass S_π sich beim Aufbewahren des festen Schwefels nur in S_μ verwandelt. Trifft diese Voraussetzung nicht zu, so ist der wahre S_π-Gehalt grösser als derjenige, welcher hier in Rechnung gebracht worden ist. Dann wird das Mol S_π grösser als S_4, und der hier gefundene Wert S_4 ist also der kleinstmögliche Wert. Andererseits kann man es als sicher betrachten, dass S_π kleiner ist als S_6. Denn wenn S_π S_6 wäre, so sollte die erstgenannte Lösung, um ein mittleres Molargewicht 203 zu liefern, 8·03% S_π und 1·64% S_λ enthalten. Die zweite Lösung, die ein mittleres Molargewicht 212 für den darin enthaltenen Schwefel lieferte, sollte 8% S_π und 3·65% S_λ enthalten. Dies ist sehr unwahrscheinlich, denn es

sollte dann bei ersterer Lösung die Löslichkeit von S_λ in CS_2 durch S_π erniedrigt werden, bei letzterer nur wenig erhöht werden.

In dieser Abhandlung ist ja auf einem ganz andern Wege gezeigt worden, dass S_π die Löslichkeit von S_λ in Toluol erhöht (man vergleiche Fig. 1 Kurve III), und das gleiche kann man daher für Lösungen in Schwefelkohlenstoff erwarten.

In dieser Beziehung sei daran erinnert, dass eine vorläufige Bestimmung des Molargewichts von $S_\pi + S_\lambda$ in S_2Cl_2 durch Gefrierpunktserniedrigung etwa $S_{5\cdot5}$ geliefert hat (I. Mitteilung S. 279). Danach würde in der Annahme, dass S_π S_4 ist, in dieser Lösung etwa 0·6 S_π gegen 0·4 S_λ vorhanden gewesen sein. Diese Zahl für S_π ist vielleicht etwas zu niedrig, in Anbetracht des vorläufigen Charakters dieses Versuches ist jedoch dieser Wert in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem zu erwartenden.

Die Siedepunktserhöhung von Schwefel in Chlorschwefel ist wiederholt bestimmt worden[1]). Der Chlorschwefel, S_2Cl_2, ist dazu nicht sehr geeignet, weil derselbe teilweise dissociiert ist in Schwefel und eine chlorreichere Verbindung oder freies Chlor, und man findet daher ein zu niedriges Molargewicht, wie ich schon in meiner Doktorarbeit (Amsterdam 1904) betont habe. Weil diese Stelle in der abgekürzten Übersetzung nicht aufgenommen worden ist[2]), so lasse ich dieselbe hier folgen.

„Bezüglich der Molargewichtsbestimmungen von Aronstein und Meihuizen und von Orndorff und Terrasse sei bemerkt, dass, wenn das Lösungsmittel teilweise dissociiert ist, und der gelöste Körper eins der Dissociationsprodukte ist, man nicht nach der gebräuchlichen Formel das Molargewicht bei grosser Verdünnung berechnen kann. Man muss vielmehr das Molargewicht bei einer möglichst grossen Konzentration bestimmen (selbstverständlich innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Gesetze der verdünnten Lösungen). Dabei soll man nicht die Gesamtmenge der gelösten Substanz durch die totale Siedepunktserhöhung dividieren, sondern die zuletzt zugegebene Substanzmenge durch die durch diese verursachte Siedepunktserhöhung. In dieser Weise arbeiteten Orndorff und Terrasse, ohne jedoch der Dissociation Rechnung zu tragen (die ihnen wahrscheinlich unbekannt war), denn schliesslich extrapolieren diese Forscher zu dem Molargewichte bei unendlicher Verdünnung und betrachten dies als den richtigen Wert. So fanden Orndorff und Ter-

[1]) Orndorff u. Terrasse, Amer. chem. Journ. **18**, 173 (1896); Aronstein u. Meihuizen, Versl. Akad. Amst. 1899; Beckmann u. Geib, Zeitschr. f. anorg. Chemie **51**, 107 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 55 (1905).

rasse für das Molargewicht des Schwefels 62, Aronstein und Meihuizen 8 bis 148. Berechnet man das Molargewicht bei der grössten Konzentration, so ergeben die Versuche der erstern $S_{4.4}$, der letztern Forscher $S_{4.5}$."

Damals betrachtete ich die Erscheinung, dass das Molargewicht stets kleiner bleibt als S_8, als eine Folge der Dissociation des S_2Cl_2. Jetzt erscheint es jedoch möglich, dass bei den angewandten schwefelreichern Lösungen die Dissociation genügend zurückgedrängt worden ist, und dass der gefundene Wert das Molargewicht einer Mischung von S_π mit wenig S_λ entspricht.

Die Molargewichte der verschiedenen Schwefelformen sind somit mit mehr oder weniger Sicherheit bekannt. Nur bezüglich des Molargewichts von S_μ besteht noch eine gewisse Unsicherheit. Smith[1]) und Wigand[2]) gelangen zu der Molargrösse S_8, in der Annahme, dass der S_λ, welcher sich aus flüssigen Mischungen von S_λ und S_μ abscheidet, reiner S_λ ist. Kruyt[3]) bezweifelt aber die Richtigkeit des Wertes S_8, weil sich nicht reiner S_λ, sondern Mischkristalle von S_λ und S_μ abscheiden. Tammann berechnet, mit einem grössern Wert für die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels S_6. Auch Preuner und Schupp[4]) sind der Ansicht, dass S_μ S_6 ist. Der Verlauf der von diesen Forschern bestimmten Isothermen des Schwefeldampfs lässt sich nämlich erklären in der Annahme, dass eine stufenweise Dissociation $2\,S_8 \rightleftarrows 3\,S_6 \rightleftarrows 9\,S_2$ stattfindet. Sie berechnen die Menge S_6, welche in Schwefeldampf bei verschiedenen Temperaturen anwesend ist, und finden eine befriedigende Übereinstimmung mit den analytisch von Gal[5]) gefundenen Mengen S_μ. Dies würde stark für die Molekülgrösse S_6 für S_μ sprechen, wenn nicht die genauern Bestimmungen von Kruyt[6]) Werte für den S_μ-Gehalt des Dampfs lieferten, welche weniger gut mit den Werten für S_6 von Preuner und Schupp im Einklang sind.

Wie erwähnt, gelangen Preuner und Schupp durch ihre Versuche über den Verlauf der Isothermen des Schwefeldampfs zu der Annahme, dass im Schwefeldampfe die Moleküle S_8, S_6 und S_2 anwesend sein sollen. Das hier gefundene Molekül S_4 fehlt. Dabei ist aber zu bedenken, dass die Bestimmungen von Preuner und Schupp die Anwesenheit eines Moleküls S_4 nicht ausschliessen, nur ist es

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 469 (1903).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 273 (1908).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 513 (1908).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 129 (1910).
[5]) Compt. rend. **114**, 1183 (1892); **116**, 1373 (1893).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 513 (1908).

nicht notwendig dessen Existenz anzunehmen. Es kann daher sein, dass im Dampfe eine gewisse Menge S_4 anwesend ist. In Anbetracht der geringen Menge S_π, welche in der Flüssigkeit vorhanden ist, wird wahrscheinlich auch im Dampfe die Menge nur klein sein.

35. Einwirkung der verschiedenen Schwefelformen auf Metalle.

Es wurden schliesslich einige Versuche gemacht, um zu entscheiden, welche der drei Schwefelformen S_λ, S_π und S. E. am schnellsten auf Metalle einwirkt. Bringt man in eine Lösung dieser drei Schwefelarten metallisches Kupfer, so überzieht es sich sofort mit Schwefelkupfer. Beim Silber findet die Bildung von Schwefelsilber weit langsamer statt. Ein Silberdraht wird in einer Lösung von S. E. nach kurzer Zeit schwarz, länger dauert dies bei einer Lösung von S_π, und noch länger in einer Lösung von S_λ. Es hatte somit den Anschein, dass S. E. am schnellsten mit Metallen reagiert, dann S_π, dann S_λ. Weitere Versuche bestätigen diese Ansicht jedoch nicht. Es wurden, um die genannte Erscheinung mehr quantitativ zu erforschen, Lösungen von S. E., S_π und S_λ in Toluol mit molekularem Silber geschüttelt, und die Abnahme des Schwefelgehalts nach einer gegebenen Zeit bestimmt. Es wurden dabei 25 ccm der Lösung auf 1 g Silber angewandt und bei Zimmertemperatur $2^1/_2$ Stunde geschüttelt. Die Resultate waren folgende:

	S_λ	$S_\pi + S_\lambda$	S. E.
Vor dem Versuche	1·01%	2·02%	0·75%
Nach dem Versuche	0·78 „	1·87 „	0·60 „
$\frac{\text{Abnahme des Schwefelgehalts}}{\text{Schwefelgehalt}}$	0·26	0·08	0·21

Man ersieht aus diesen Werten, dass S_λ und S. E. etwa gleich schnell auf Silber einwirken, denn der Wert für die Abnahme des Schwefelgehalts: Schwefelgehalt ist nahezu gleich, für S. E. etwas kleiner als für S_λ. Für eine Lösung von $S_\pi + S_\lambda$ ist dieses Verhältnis merklich kleiner. Dies ist sehr merkwürdig, denn die Lösung von S_π und S_λ enthielt etwa 1·28% S_λ und 0·74% S_π. Wenn nun das S_π garnicht auf Silber einwirkt, so sollte doch der S_λ mit Silber reagieren, und der Wert $\frac{\text{Abnahme des Schwefelgehalts}}{\text{Gehalt an } S_\lambda}$ wäre dann 0·12, wenn man nur den S_λ als anwesend rechnet. Dieser Wert ist viel kleiner, als für S_λ allein gefunden wurde, und es scheint also, dass der anwesende S_π die Einwirkung von S_λ auf Silber verzögert. Weiter zeigte sich bei diesen Versuchen, dass der S. E. durch Schütteln mit Silber nach $2^1/_2$ Stunde vollständig in S_λ verwandelt worden war.

Diese Erscheinungen waren so unerwartet, dass es geraten erschien, dieselbe nochmals mit einem andern Metalle zu wiederholen, wozu Quecksilber gewählt wurde. Die Resultate waren jedoch dieselben, wie untenstehende Werte zeigen.

	S_λ	S_π	S. E.
Vor dem Versuche	1·01 %	2·02 %	0·75 %
Nach dem Versuche	0·80 „	1·85 „	0·63 „
$\frac{\text{Abnahme des Schwefelgehalts}}{\text{Schwefelgehalt}}$	0·23	0·09	0·18

Auch hier verläuft die Einwirkung von S. E. etwas langsamer als die Einwirkung von S_λ, während bei S_π enthaltenden Lösungen die Einwirkung beträchtlich langsamer geht. Auch war hier der S. E. am Ende des Versuchs in S_λ verwandelt.

Man kann also, nach dem die Versuche mit Quecksilber das gleiche Resultat geliefert haben, nicht umhin, anzunehmen, dass S_π die Einwirkung von S_λ auf Metalle verzögert.

Der S_π wird, ebenso wie S. E., bei diesen Versuchen in S_λ verwandelt, jedoch langsamer. Eine Lösung, welche vor dem Versuche 1·11 % S_π enthielt, zeigte, nachdem dieselbe mit 1 g Quecksilber während $2^1/_2$ Stunden geschüttelt worden war, einen Gehalt von nur noch 0·67 % S_π. Dies kann nicht daher rühren, dass der S_π sich mit Silber verbindet, denn der Totalschwefelgehalt nimmt hierbei nur 0·17 % ab, während die Abnahme des S_π-Gehalts 0·44 % beträgt.

Es wurden nun noch einige Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob die Umwandlung von S. E. in S_λ durch das vorhandene Quecksilber oder durch das gebildete Quecksilbersulphid herbeigeführt wird. Dabei ergab sich, dass wenn eine Lösung von S. E. mit schwarzem HgS geschüttelt wurde, der S. E. innerhalb 5 Minuten in S_λ verwandelt worden war. Mit rotem HgS dagegen blieb die Umwandlung aus.

Es sei hier zum Schluss eine Zusammenfassung der Resultate gegeben, welche bis jetzt erhalten worden sind. Die römischen Ziffern geben dabei die Nummer der Abhandlung, die arabischen Ziffern die Nummer der Abteilung[1]). In einer folgenden Abhandlung wird das Verhalten des Schwefeldampfs, sowie das Gleichgewicht der verschiedenen Schwefelformen in andern Lösungsmitteln als S_2Cl_2 behandelt werden.

[1]) I. Mitteilung, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 257 (1912); II. **83**, 442 (1913); III. **86**, 1 (1913).

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass ausser S_λ (gewöhnlichem, rhombischem Schwefel) und S_μ (unlöslichem, sogenanntem amorphem Schwefel) noch zwei andere Schwefelarten existieren, welche in Molekulargrösse oder -bau von S_λ und S_μ verschieden sind. Eine dieser ist von Magnus aufgefunden worden und könnte daher als Schwefel von Magnus oder S_π bezeichnet werden, die andere ist zuerst von Engel dargestellt worden und kann daher Schwefel von Engel oder S_ϱ genannt werden.

2. S_π entsteht, wenn man Schwefel über den Schmelzpunkt erhitzt und schnell abkühlt (I, 15; II, 2, 4). Besonders leicht entsteht derselbe durch Erwärmen von Lösungen von S_λ in Chlorschwefel (I, 9 u. folg.). In andern Lösungsmitteln, z. B. CS_2, bildet sich S_π sehr langsam aus S_λ (III, 12).

3. Es wurde die Menge des S_π bestimmt, welche sich bildet, wenn man Schwefel auf verschiedene Temperaturen erhitzt für reinen Schwefel (III, 5) und für Schwefel mit 2 $^0/_0$ Jod (III, 6).

4. Die Lösungen von S_π unterscheiden sich von solchen von S_λ, durch ihre stark gelbe Farbe (II, 9; IV, 34).

5. S_ϱ wird erhalten, wenn man starke Salzsäure bei 0° mit einer Lösung von $Na_2S_2O_3$ versetzt und die wässerige Lösung mit Toluol ausschüttelt. Aus dieser Lösung kristallisiert nach kurzer Zeit der Schwefel von Engel (IV, 2).

6. Der feste S_ϱ unterscheidet sich durch seine hochgelbe Farbe, sowie durch seine Kristallform vom festen S_λ und S_μ (IV, 1). Die Lösungen von S. E. sind gelb gefärbt, jedoch, bei gleicher Schwefelmenge, nicht so stark als Lösungen von S_π (IV, 34).

7. Dass S_π und S_ϱ andere Moleküle sind als S_λ, zeigen die Löslichkeitsverhältnisse dieser Körper (IV, 4, 7, 10, 16).

8. Schwieriger ist, die Verschiedenheit von S_π und S_ϱ von S_μ festzustellen, weil letzterer Körper unlöslich ist. S_π oder S_ϱ könnte identisch sein mit S_μ, wenn der S_μ in einer metastabilen, löslichen Form existiert, und die Abscheidung des stabilen S_μ langsam vor sich geht (III. 8, 9).

9. Tatsächlich besteht solch ein metastabiler Zustand des S_μ. Der gewöhnliche, unlösliche S_μ ist nicht amorph, sondern kristallisiert (III. 8). Es gibt daneben eine flüssige, amorphe S_μ (III. 8, IV. 23).

10. Nun wäre es möglich, dass dieser flüssige S_μ löslich wäre, und dass eine Lösung von S_ϱ (oder S_π) eigentlich eine Lösung dieses flüssigen S_μ wäre. Gegen diese Annahme erheben sich folgende Bedenken.

11. Der amorphe flüssige S_μ ist unlöslich (IV. 23).

12. Der kristallisierte S_μ scheidet sich leicht aus Lösungen ab, wenn man Lösungen von $S\pi$ und S_ϱ mit Kali schüttelt (IV. 11), oder wenn man Lösungen von S_ϱ mit wässerigem Ammoniak schüttelt (IV. 22), oder wenn man Lösungen von $S\lambda$ und $S\pi$ belichtet (III. 11).

13. Lösungen von $S\pi$ in S_2Cl_2 scheiden niemals S_μ ab. Dagegen scheidet S_μ sich aus S_2Cl_2 sehr schnell ab, wenn man S_μ in S_2Cl_2 bei höherer Temperatur löst und die erhaltene Lösung abkühlt (I. 2).

14. Aus obengenannten Tatsachen geht also hervor, dass $S\lambda$, S_μ $S\pi$ und S_ϱ verschiedene Moleküle sind. Die Molekülgrössen sind: für $S\lambda$ S_8, für S_ϱ S_6, für $S\pi$ wahrscheinlich S_4. Jedenfalls kann $S\pi$ nicht kleiner sein als S_4, und $S\pi$ soll kleiner sein als S_6 (IV. 35).

15. Wenn Lösungen von $S\pi$ und S_ϱ in Gefässen von Jenaer Glas im Dunkeln aufbewahrt werden, so sind dieselben sehr lange haltbar. Bei Zusatz von festem S_μ scheidet sich aus diesen Lösungen S_μ ab.

Die Menge S_μ, welche sich abscheidet, ist der zugesetzten Menge S_μ und der in Lösung anwesenden Menge $S\pi$, bzw. S_ϱ proportional (IV. 18, 19). Die Abscheidung verläuft bei 0° langsamer als bei 25° und aus Lösungen von S_ϱ langsamer als aus solchen von $S\pi$ (IV. 20). Aus Lösungen in CS_2 geht die Abscheidung von S_μ weit langsamer vor sich als aus Lösungen in Toluol (IV. 21).

16. $S\pi$ und S_ϱ verwandeln sich in Lösung durch Schütteln mit Kali zum Teil in S_μ, zum Teil in $S\lambda$. Dabei wird S_ϱ etwa viermal so so schnell umgewandelt als $S\pi$ (IV. 11). Auch durch Ammoniak findet diese Umwandlung statt. Verwendet man NH_3 gelöst in Toluol, so bildet sich nur $S\lambda$, kein S_μ; auch hier verläuft die Bildung von $S\lambda$ aus S_ϱ schneller als aus $S\pi$ (IV. 25).

17. Der feste S_ϱ verwandelt sich im Dunkeln allmählich in S_μ und $S\lambda$. Diese Umwandlung verläuft im Lichte schneller als im Dunkeln, die Menge S_μ, welche entsteht, ist im Lichte und im Dunkeln nahezu gleich, die Menge $S\lambda$ ist dagegen im Lichte beträchtlich grösser (IV. 27). Bei einer Lösung von S_ϱ findet durch Belichtung eine geringe S_μ-Abscheidung statt, jedoch keine merkliche Bildung von $S\lambda$. Dagegen wird die Umwandlung des gelösten $S\pi$ in $S\lambda$ wesentlich durch Belichtung beschleunigt (IV. 28).

18. Es wurde die Dichte, Viskosität und der Brechungsindex von Lösungen von $S\lambda$, $S\pi$ und S_ϱ miteinander verglichen. Die betreffenden Eigenschaften der drei Schwefelformen sind wenig verschieden (IV. 30, 31, 32).

19. Bei der Einwirkung auf Silber und Quecksilber zeigte sich,

dass S_λ am schnellsten wirkt, S. E. langsamer, und dass S_π die Einwirkung von S_λ verzögert. Dabei wird S. E. in S_λ verwandelt, wobei das gebildete Sulfid eine Rolle spielt. Auch S_π geht in S_λ über, jedoch langsamer (IV. 36).

20. Es zeigte sich, dass bei der Darstellung von S_ϱ in der Lösung in Toluol, ausser S_ϱ und S_λ noch ein anderes Schwefelmolekül vorhanden ist, das vorläufig mit S_x bezeichnet wurde (IV. 6). Dieser S_x ist wahrscheinlich mit S_π identisch (IV. 17, 18, 33).

Amsterdam, Chemisches Laboratorium der Universität.
März 1914.

Berichtigung.

Von

Fritz Ephraim.

(Eingegangen am 6. 7. 14.)

Die ursprüngliche Fassung der Entgegnung des Herrn W. Biltz, auf die ich kürzlich[1]) hingewiesen hatte, ist mir inzwischen nochmals zugänglich gemacht worden, und ich ersehe daraus, dass meine Bemerkung, Herr Biltz sei infolge unserer Korrespondenz in der Lage gewesen, umfangreiche Stellen, die grundlegende Irrtümer enthielten, aus seiner Publikation auszuschalten, nicht zutrifft. Ich bedauere das mir untergelaufene Versehen um so mehr, als mir mitgeteilt wird, dass Herr Biltz den betreffenden Passus meiner Erwiderung als persönliche Kränkung empfunden hat, die selbstverständlich in keiner Weise beabsichtigt war.

Der sonstige, tatsächliche Inhalt meiner Entgegnung bleibt natürlich von diesem Irrtum unberührt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 506 (1914).

Bemerkung zu vorstehender Berichtigung.

(Eingegangen am 6. 7. 14.)

Nachdem die in der Veröffentlichung Herrn Ephraims (Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 506 [1914]) enthaltene persönliche Bemerkung durch die vorstehende Berichtigung erledigt ist, könnte ich mich zu dem wissenschaftlichen Inhalte der angezogenen Veröffentlichung äussern. Ich verspreche mir aber keinen Nutzen davon und möchte, wie früher (Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 639 [1913]), die Beurteilung den unbeteiligten Sachverständigen überlassen. Ich wünsche aber den Anschein vermieden zu wissen, als ob damit das von Herrn Ephraim daselbst Vorgetragene von mir sachlich als richtig oder sein Urteil darin als zutreffend anerkannt sei.

Clausthal i. H. Wilhelm Biltz.

Bücherschau.

Colloquis on the Simples & Drugs of India by Garcia da Orta, new edition (Lisbon 1895) edited and annotated by the Conde de Ficalho, translated by C. Markham; 508 Seiten. London, Henry Sotheran and Co. 1913.

Dies ist ein Neudruck eines fundamentalen Werkes, welches im Jahre 1563 zuerst in portugiesischer Sprache von seinem gelehrten Autor publiziert wurde, der die entsprechenden pharmakognostischen Studien dazu während eines langjährigen Aufenthaltes in Indien gemacht hatte. Das Buch hat hernach noch verschiedene Ausgaben erfahren, die zum Teil unvollkommen waren, und ist 1895 von dem Grafen Ficalho in der Ursprache neupubliziert worden. Danach ist die hier vorliegende englische Übersetzung hergestellt worden, durch welche jenes alte Werk dem allgemeinen wissenschaftlichen Publikum zugänglich gemacht worden ist. Wenn auch der Hauptgegenstand dieses Buches dem Interessenkreise der physikalischen Chemie fernliegt, so hielt der Berichterstatter es doch für wünschenswert, die Historiker der Wissenschaft, die ja in unserem Kreise besonders zahlreich zu finden sind, auf die bequem zugängliche Form aufmerksam zu machen, in welcher nunmehr jenes Quellenwerk der Benutzung offen liegt. *W. O.*

Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques de Chimie, de Physique et de Technologie; Publiées sous le Patronage de l'Association internationale des Académies par le Comité international nommé par le VII[e] Congrès de Chimie appliquée; Vol. II, Année 1911; XL + 739 Seiten. Gauthier-Villars, Paris; Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig; J. u. A. Churchill, London; University of Chicago Press, Chicago 1913.

Der vorliegende Band ist der zweite, die Arbeiten des Jahres 1911 umfassende, welcher von dem internationalen Ausschuss bearbeitet worden ist, der die jährliche Ausgabe dieser Tabellen unternommen hat. Es handelt sich wiederum, wie man auf den ersten Blick erkennt, um eine ganz allgemeine Aufgabe der internationalen chemischen Wissenschaft, die deshalb von einer Körperschaft ausgeführt werden sollte, welche nicht aus Freiwilligen, wie in dem gegebenen Falle, besteht, sondern welche systematisch und methodisch durch die Organisation geeigneter Kräfte unter sachgemässer Honorierung der geleisteten Arbeit durchgeführt werden müsste. Im Laufe der bisherigen Entwicklung der Wissenschaften ist diese ja ganz allgemein immer wieder von Freiwilligen geleistet worden. Es wird so, wenn auch in abnehmenden Masse, einstweilen bleiben müssen, bis schliesslich der Betrieb der Wissenschaft hinreichend methodisch geworden ist, dass der grösste Teil der Arbeit, welche für die Ordnung des normalen Zuwachses der Disziplin erforderlich ist, berufsmässig unter Bedingungen geleistet werden wird, welche den Arbeitenden nicht persönliche Opfer auferlegen, sondern ihnen eine entsprechende Sicherung ihrer äusseren Lebensverhältnisse gewährleisten.

Dass die vorliegende Arbeit in erster Linie zu denen gehört, welche einer derartigen allgemeinen Unterstützung bedürftig und würdig sind, braucht im einzelnen nicht auseinandergesetzt zu werden. Sind doch die Zahlenergebnisse der

experimentellen Arbeiten auf dem genannten Gebiet dasjenige, was am allerwenigsten dem Wechsel der Zeiten unterworfen ist. Anschauungen, Theorien und sonstige allgemeinere Zusammenhänge sind sehr viel veränderlicher als Messungsergebnisse, bei denen eine stetige Annäherung an eine höhere Genauigkeit, also eine langsame Vermehrung der sicheren Dezimalstellen das einzige ist, was an künftiger Veränderlichkeit erwartet werden kann.

Wie dem Berichterstatter bekannt ist, bestehen trotz der opferwilligen Arbeit des eigentlichen Herausgeberkomitees, der Herrn Bodenstein, Carrara, Cohen, Lewis und Marie, augenblicklich nicht geringe finanzielle Schwierigkeiten, um das Unternehmen über dem Wasser zu halten. Auch dieser Umstand spricht dafür, dass die Allgemeinheit, in deren Interesse die Arbeit geschieht, auch deren äussere Sicherung zu unternehmen hat. Alles in allem gibt es kaum einen Punkt, an welchem die Arbeit der Internationalen Association der Chemischen Gesellschaften, welche gegenwärtig durch die grossartige Stiftung Ernest Solvays auch finanzielle Mittel zur Durchführung gemeinsamer Unternehmungen erlangt hat, sachgemässer und folgenreicher einsetzen könnten als durch die Übernahme der vorliegenden Tabellen. Gerade durch den Umstand, dass es sich um ein verhältnismässig beschränktes Gebiet handelt (würde doch ein Jahresbericht der gesamten chemischen Wissenschaften mindestens den zehn- bis zwanzigfachen Umfang annehmen müssen), empfiehlt sich das vorliegende Problem zur sofortigen Bearbeitung durch die Internationale Association. Denn es ist zweifellos zu erwarten, dass bei den ersten Lösungsversuchen zunächst einzelne Versehen und Missgriffe gemacht werden. Solche würden überaus folgenreich sein bei einer Arbeit, die den Gesamtumfang der gesamten Chemie zum Gegenstande hätte, sie gehen aber verhältnismässig schadlos vorüber, wenn diese unvermeidlichen ersten Missgriffe an einem derartigen beschränkteren Problem gemacht, studiert und verbessert werden.

Auch ein anderer Punkt macht sich hier auf das allerdeutlichste geltend. Es ist das Hindernis der Vielsprachigkeit. Das vorliegende Unternehmen kann sich leider nicht mit dem üblichen sprachlichen Dreibund begnügen, sondern hat das Italienische als vierte Weltsprache hinzunehmen müssen. Es ist dies bekanntlich die unumgängliche Bedingung, unter der allein gegenwärtig die Mitarbeit der Italiener an den internationalen Unternehmungen zu erkaufen ist. Es besteht wohl kein Zweifel, dass dieses Beispiel in absehbarer Zeit von den Vertretern anderer Sprachgebiete, z. B. von den Russen nachgeahmt werden wird, und dann haben wir das sprachliche Chaos wieder, das wenigstens halbwegs durch die Annahme der drei Weltsprachen beseitigt schien. Dieses lehrreiche Experiment beweist von neuem, dass eine Lösung auf diesem Wege undurchführbar ist, und zwingt auch diejenigen, die bisher willkürlich die Augen vor dieser Möglichkeit geschlossen hatten, doch die Benutzung einer künstlichen internationalen Weltsprache als den einzigen überbleibenden Ausweg aus den Schwierigkeiten anzuerkennen. Zudem war es im vorliegenden Falle nicht möglich, die vollkommene sprachliche Gleichheit in den Tabellen durchzuführen, da zwar Überschriften Verzeichnisse usw. viersprachig mitgeteilt worden sind, der kleine Text über und zwischen den Tabellen dagegen ausschliesslich französisch ist.

Schliesslich weise ich darauf hin, dass das sehr unbequeme Quartformat der Tabellen ihre Handhabung im Laboratorium bedeutend erschwert, und dass auch hier noch nicht Vorsorge getroffen ist, die verschiedenen Teile gesondert heraus-

zugeben. Damit sind, da die Abhilfe für diese Nachteile bekannt ist, die methodischen Bemerkungen erschöpft, die an die vorliegende Unternehmung zu knüpfen wären. Alle Mitarbeiter unserer Wissenschaft aber werden, abgesehen hiervon, den opferwilligen Herausgebern der Tabellen, die aus reiner Liebe zur Sache das Kostbarste, was sie besitzen, Zeit und Arbeitsenergie, in den Dienst der Allgemeinheit gestellt haben, den herzlichsten Dank hierfür im Namen der Wissenschaft zum Ausdruck bringen. *W. O.*

Jahrbuch der Chemie, Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie, unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von Rich. Meyer, XXII. Jahrgang 1912; XII + 577 Seiten, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1913. Preis M. 19.—.

Bei dem unübersehbaren Umfang, den unsere Wissenschaft gegenwärtig bereits angenommen hat, stellt auch ein Jahresbericht, der über alles referiert, was im Laufe eines Jahres gearbeitet worden ist, gegenwärtig nicht ein Buch dar, sondern eine Bibliothek. Und so ist die schon vor bald einem Menschenalter begonnene Unternehmung des verdienten Braunschweiger Chemikers mit jedem Jahr ein dringenderes Bedürfnis geworden. Dem Herausgeber sei besonders Dank dafür gesagt, dass er trotz des allmählich auf Hunderte von Atmosphären gestiegenen Binnendruckes der chemischen Produktion vermocht hat, den Umfang des Buches nicht entsprechend anschwellen zu lassen, so dass das ursprünglich gesteckte Ziel, in einer wirklich übersehbaren Weise über die neuen Arbeiten zu berichten, dauernd im Auge behalten worden ist. So wollen wir mit Dank gegen den Herausgeber diesen Band zu gelegentlicher Benutzung in unsere Bibliothek stellen mit dem Bewusstsein, dass nach wenigen Jahren das 25-jährige Jubiläum des verdienstvollen Unternehmens wird gefeiert werden können. *W. O.*

Über die Konstitution und Konfiguration von Verbindungen höherer Ordnung von A. Werner; 21 Seiten. Berlin, J. Springer, 1914. Preis M. 1.20.

Dies ist der satzungsgemässe Vortrag, welchen jeder Empfänger des Nobelpreises in Stockholm zu halten hat. Es ist hierbei Gewohnheit geworden, nicht nur die Gedanken auseinanderzusetzen, welche den Preisträger zu dem Resultat geführt haben, für welches ihm die Auszeichnung zugebilligt worden ist. Sondern wie das in der Natur der Sache und insbesondere der Personen liegt, die dieser höchsten wissenschaftlichen Auszeichnung gewürdigt werden, kann ein derartiger Bericht kaum anders abgefasst werden als unter der Eröffnung neuer Ausblicke auf weitere Arbeiten, die mit den bereits wissenschaftlich bewährten in Zusammenhang stehen und den ununterbrochenen Fortschritt der Wissenschaft zum Ausdruck bringen. In solchem Sinne wird man auch den vorliegenden Vortrag mit Nutzen und Freude lesen. *W. O.*

Kinetik der Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Chloracetate und Chloracetamid.

Von

Bror Holmberg.

(Eingegangen am 18. 5. 14.)

I. Einleitung.

Beim Umsatz von Kaliumxanthogenat mit Salzen halogensubstituierter Säuren in wässerigen Lösungen entstehen meist glatt und in vorzüglichen Ausbeuten xanthogensubstituierte Säuren[1]), welche ausgezeichnete Materialien zur Darstellung von Mercaptosäuren darbieten. Wie ich früher[2]) entwickelt habe, ist zu erwarten, dass auch bei dieser Umsetzung die Qualität und Konzentration anwesender Kationen von Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind. Um dies zu prüfen und auch aus andern Gründen, welche in dem letzten Kapitel näher erörtert werden, habe ich die Kinetik dieser Reaktion untersucht und dabei als erste Beispiele die Bildung der Xanthogenessigsäure und ihr Amid studiert.

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Reine, von Kahlbaum bezogene und im Vakuum destillierte Chloressigsäure wurde mit reiner Kali-, Natron-, Baryt- oder Strontianlauge von bekannter Konzentration neutralisiert und nach Verdünnen mit destilliertem, frisch ausgekochtem Wasser auf das gewünschte Volumen (und eventuellem Zusatz von einem Neutralsalz in abgewogener Menge) in den in allen Versuchen bei 25·0° gehaltenen Thermostat gebracht. Als die Lösung die Temperatur des Thermostats angenommen hatte, wurde die berechnete Menge reines, aus absolutem Alkohol umkristallisiertes Kaliumxanthogenat in fester Form eingeworfen[3]) und die Zeit notiert. Nach

[1]) B. Holmberg, Journ. f. prakt. Chemie [2] **71**, 264 (1905); E. Biilmann, Lieb. Ann. **339**, 351 (1905). Neulich haben E. Biilmann und E. Höst Madsen, Lieb. Ann. **402**, 331 (1914) einige Versuche über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Kaliumxanthogenat und Natriumsalzen von Brommalonsäure und Alkylbrommalonsäuren veröffentlicht. Zur Beantwortung der Fragen, welche ich mir aufgestellt habe, geben indessen diese Versuche keinen Beitrag.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 467 (1913).

[3]) Das im Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrte, nicht pulverisierte, Xanthogenat wurde in ein beiderseits offenes (aber während der Abwägung unten

passenden Zeiten wurden dann 10 (bzw. 20 oder 40) ccm der Reaktionslösung ausgenommen und in ein wenig mehr Chlorwasserstoffsäure einpipettiert als zur Zersetzung aller in der Lösung befindlichen Salze erforderlich war. Die Chlorwasserstoffsäure war ausserdem mit so viel Wasser verdünnt, dass das Volumen nach der Mischung wenigstens 40 ccm pro Millimol Xanthogenat betrug. Die saure Lösung blieb dann noch 20—30 Minuten im Thermostaten stehen, wonach durch Zurücktitrieren mit 0·1-norm. Baryt die von dem Xanthogenat nicht verbrauchte Säure bestimmt wurde[1]). Wie der folgende Kontrollversuch zeigt, geht unter diesen Verhältnissen die Zersetzung der Xanthogensäure so viel schneller vor sich als eine mögliche Reaktion zwischen dieser Säure und der Chloressigsäure, dass die Bestimmungen zuverlässige Resultate geben.

Zu 10 ccm 0·1-norm. Kaliumchloracetat wurden 4·00 ccm Chlorwasserstoffsäure, 20·10 ccm 0·1079-norm. Baryt entsprechend, gesetzt und dann 0·1991 g Kaliumxanthogenat mit ca. 30 ccm Wasser in diese Lösung niedergespült. Nach einer Stunde bei gewöhnlicher Temperatur verbrauchte die Lösung zur Neutralisation (Phenolphtalein als Indikator) 8·60 ccm der Barytlauge. Dem Xanthogenat entsprachen also 11·50 ccm Lauge, berechnet 11·52 ccm.

Nach ein paar Stunden waren die Reaktionslösungen regelmässig etwas emulgiert und auch schwach alkalisch geworden. Diese von der Hauptreaktion unabhängige und wahrscheinlich von dem Sauerstoff der Luft verursachte Zersetzung des Xanthogenats war jedoch nicht grösser, als dass 20 ccm von einer ursprünglich in bezug auf die reagierenden Salze 0·1-norm. Lösung nach 24 Stunden von zwei Tropfen 0·1-norm. Chlorwasserstoffsäure sauer wurden, und ein Einfluss dieser Zersetzung auf die Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten ist auch nicht merkbar.

Das Chloracetamid wurde aus Chloressigsäureäthylester und konzentriertem wässerigen Ammoniak dargestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Die Messungen wurden ganz wie in den Versuchen mit Salzen der Chloressigsäure ausgeführt. Ein Kontrollversuch ergab fol-

mittels eines Korkpfropfens verschlossenes) Glasröhrchen abgewogen. Nach Entfernung des Pfropfens, bei dem gewöhnlich kein Xanthogenat haften blieb, wurde das ganze Rohr in die Lösung eingeworfen und durch kräftiges Schütteln für schnelle Auflösung des Salzes und Mischung gesorgt.

[1]) Siehe B. Holmberg, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3853 (1913). — Bei der Bestimmung des Xanthogenats nach dieser Methode ist es immer und besonders bei niedrigern Temperaturen vorteilhaft, für hinreichend verdünnte Lösungen zu sorgen, damit nicht der Zerfall der Xanthogensäure dadurch verlangsamt wird, dass sie sich vor der Zersetzung zu grössern Öltröpfchen ansammeln und sich so ausscheiden kann.

gendes. Zu einer Lösung von 0·1 g Chloracetamid und 4·00 ccm Chlorwasserstoffsäure, 20·80 ccm 0·1073-norm. Baryt entsprechend, in 20 ccm Wasser wurden wie oben 0·1883 g Kaliumxanthogenat gesetzt. Nach einer Stunde bei Zimmertemperatur wurden beim Zurücktitrieren 9·86 ccm Baryt verbraucht. Dem Xanthogenat entsprachen also 10·94 ccm, berechnet 10·95 ccm Lauge.

Auch in den Versuchen mit dem Chloracetamid emulgierten sich die Lösungen ein wenig, und allmählich kristallisierte das gebildete Xanthogenacetamid aus, worauf jedoch keine Rücksicht genommen wurde.

Da häufig angenommen wird, dass bei der Einwirkung von Halogenestern auf Thiocarbonylverbindungen, auch Thiocarbonate, zuerst Additionsverbindungen entstehen, so habe ich, um die Ordnung der Reaktion zwischen Xanthogenaten und Chloracetaten möglichst sicherzustellen, auch in einer Serie, Tabelle 5, die Umsetzung durch jodometrische[1]) Titrierungen bestimmt. Zuerst verfuhr ich dabei in der Weise, dass 10 ccm der Reaktionslösung in 10 ccm 10%ige Natriumbicarbonatlösung einpipettiert wurden, wonach mit 0·1-norm. Jodlösung und Stärke titriert wurde. Die Bestimmungen gaben indessen besonders in den ersten Versuchen der Serie etwas zu grosse Werte auf die Umsetzung, was offenbar darauf beruhte, dass die Titrierungen wegen der grössern Reaktionsgeschwindigkeit in der bicarbonathaltigen Lösung nicht schnell genug ausgeführt werden konnten. In einer neuen (der angeführten) Serie wurde daher im voraus zu der Bicarbonatlösung ebensoviel Jodlösung gesetzt wie in den entsprechenden Versuchen in der zuerst gemachten Serie verbraucht wurde[2]), wonach nur ein paar Tropfen der Jodlösung genügten, um die Titrierung zu beendigen. Die angeführten jodometrischen Bestimmungen sind also von den alkalimetrischen Messungen völlig unabhängig, und da sie jedoch praktisch dasselbe Resultat gegeben haben, so wird hierdurch bewiesen, dass, wenn zuerst eine Additionsverbindung, z. B. der Konstitution[3]) $C_2H_5O{-}C\begin{cases}SK\\Cl\\SCH_2COOK\end{cases}$ entsteht, so ist die Zerfallsgeschwindigkeit dieser Verbindung unmessbar gross im Verhältnis zu der Geschwindigkeit, mit welcher sie entsteht, denn wenn es auch denkbar ist, dass eine solche Verbindung ohne Einfluss auf die

[1]) E. Rupp und L. Krauss, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4157 (1903).

[2]) Die Reaktionslösung zu einem Überschuss von Jodlösung zu setzen, ist nicht angängig, weil die Xanthogenessigsäure in bicarbonathaltiger Lösung mit kleiner, aber jedoch merkbarer Geschwindigkeit Jod verbraucht.

[3]) Siehe ganz neulich A. Hantzsch und E. Scharf, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3582 (1913).

alkalimetrischen Titrierungen ist, so müsste sie wenigstens Jod verbrauchen können, und die jodometrischen Titrierungen sollten also kleinere Werte auf die Geschwindigkeit geben, als die alkalimetrischen, was, wie gesagt, nicht der Fall ist.

In den Tabellen bedeuten a und b die Anfangskonzentrationen des Chloracetats, bzw. des Chloracetamids, und des Kaliumxanthogenats; x die Konzentration des nach t Minuten gebildeten Xanthogenacetats oder Xanthogenamids und C die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante also:

$$C = \frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)} \text{ oder } C = \frac{1}{0.4343\, t(a-b)} \log\frac{b(a-x)}{a(b-x)}.$$

$[K^{\cdot}]$, $[Ba^{\cdot}]$ usw. bedeutet die Totalkonzentration der Salze des betreffenden Metalls. Alle Konzentrationen werden in $\frac{\text{g Äquiv.}}{\text{Liter}}$ angegeben.

II. Messungen mit Chloracetaten.

1. Ordnung der Reaktion.

Tabelle 1.

$a = [KOCOCH_2Cl] = 0.1000 = b.$ $[K^{\cdot}] = 0.2000.$

t	x	$a-x$	C
120	0·0191	0·0809	0·0197
270	0·0350	0·0650	0·0199
660	0·0564	0·0436	0·0196
1440	0·0734	0·0266	0·0192
			C = 0·0196

Tabelle 2.

$a = [KOCOCH_2Cl] = 0.0500 = b.$ $[KCl] = 0.1000.$ $[K^{\cdot}] = 0.2000.$

t	x	$a-x$	C
270	0·0106	0·0394	0·0199
570	0·0181	0·0319	0·0199
1350	0·0286	0·0214	0·0198
2720	0·0366	0·0134	0·0201
			C = 0·0199

Tabelle 3.

$a = [KOCOCH_2Cl] = 0.1333.$ $b = 0.0667.$ $[K^{\cdot}] = 0.2000.$

t	x	$a-x$	$b-x$	C
90	0·0133	0·1200	0·0534	0·0194
170	0·0225	0·1108	0·0442	0·0199
350	0·0361	0·0972	0·0306	0·0198
690	0·0494	0·0839	0·0173	0·0193
				C = 0·0196

Tabelle 4.

$a = [KOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0667$. $b = 0{\cdot}1333$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}2000$.

t	x	$a-x$	$b-x$	C
90	0·0135	0·0532	0·1198	0·0198
180	0·0243	0·0424	0·1090	0·0209
400	0·0388	0·0279	0·0945	0·0198
690	0·0505	0·0162	0·0828	0·0204
				$C = 0{\cdot}0202$

Tabelle 5.

Jodometrisch. $a = [KOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}2000$.

t	x	$a-x$	C
120	0·0200	0·0800	0·0208
270	0·0347	0·0653	0·0197
680	0·0567	0·0433	0·0193
1440	0·0740	0·0260	0·0198
			$C = 0{\cdot}0199$

Bei konstanter Kaliumionkonzentration erhält man also, unabhängig von den relativen und absoluten Konzentrationen der reagierenden Stoffe und von den Messmethoden, innerhalb der Versuchsfehler dieselbe Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung. Wenn die elektrolytische Dissociation vorläufig nicht berücksichtigt wird, entsprechen also die Messungen dem Zeitgesetz der Reaktionsgleichung:

$$KOCOCH_2Cl + KS.CS.OC_2H_5 = KCl + KOCOCH_2S.CS.OC_2H_5.$$

2. Einfluss des Kaliumions.

Tabelle 6.

$a = [KOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0250 = b$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}0500$.

t	x	$a-x$	C
570	0·00453	0·0205	0·0155
1410	0·00904	0·0160	0·0161
2850	0·0134	0·0116	0·0162
5715	0·0177	0·0073	0·0170
			$C = 0{\cdot}0162$

Tabelle 7.

$a = [KOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0500 = b$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000$.

t	x	$a-x$	C
300	0·0100	0·0400	0·0167
660	0·0181	0·0319	0·0172
1440	0·0277	0·0223	0·0173
2880	0·0356	0·0144	0·0172
			$C = 0{\cdot}0171$

Tabelle 8.

$a = [KOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b.$ $[KCl] = 0{\cdot}1000.$ $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}3000.$

t	x	$a - x$	C
120	0·0208	0·0792	0·0219
300	0·0396	0·0604	0·0219
570	0·0556	0·0444	0·0220
1410	0·0749	0·0251	0·0212
			$C = 0{\cdot}0217$

Tabelle 9.

$a = [KOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b.$ $[KCl] = 0{\cdot}3000.$ $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}5000.$

t	x	$a - x$	C
120	0·0242	0·0758	0·0266
167	0·0306	0·0694	0·0264
660	0·0630	0·0370	0·0258
1440	0·0787	0·0213	0·0257
			$C = 0{\cdot}0261$

Wie erwartet, ist also auch hier die Reaktionsgeschwindigkeit von der Metallionkonzentration abhängig, und wie Tabelle 10 zeigt lässt sich der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und Kaliumkonzentration genau durch die lineare Gleichung:

$$C = 0{\cdot}0151 + 0{\cdot}022\,[K^{\cdot}]$$

repräsentieren.

Tabelle 10.

Tabelle Nr.	$a = b$	$[K^{\cdot}]$	$C_{\text{gef.}}$	$C_{\text{ber.}}$
6	0·0250	0·0500	0·0162	0·0162
7	0·0500	0·1000	0·0171	0·0173
2	0·0500	0·2000	0·0199	0·0195
1	0·1000	0·2000	0·0196	0·0195
8	0·1000	0·3000	0·0217	0·0217
9	0·1000	0·5000	0·0261	0·0261

3. Einfluss des Natriumions.

Tabelle 11.

$a = [NaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0500 = b.$ $[K^{\cdot}] = [Na^{\cdot}] = 0{\cdot}0500.$

t	x	$a - x$	C
240	0·00858	0·0414	0·0173
590	0·0170	0·0330	0·0175
1250	0·0258	0·0242	0·0171
2710	0·0352	0·0148	0·0175
			$C = 0{\cdot}0173$

Tabelle 12.

$a = [NaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b.\ [K^{\cdot}] = [Na^{\cdot}] = 0{\cdot}1000.$

t	x	$a-x$	C
120	0·0194	0·0806	0·0200
265	0·0344	0·0656	0·0198
620	0·0550	0·0450	0·0197
1280	0·0716	0·0284	0·0197
			$C = 0{\cdot}0198$

Tabelle 13.

$a = [NaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0500 = b.\ [NaCl] = 0{\cdot}1500.\ [K^{\cdot}] = 0{\cdot}0500.\ [Na^{\cdot}] = 0{\cdot}2000.$

t	x	$a-x$	C
270	0·0111	0·0389	0·0211
570	0·0187	0·0313	0·0210
1300	0·0289	0·0211	0·0211
2790	0·0373	0·0127	0·0210
			$C = 0{\cdot}0210$

Tabelle 14.

$a = [NaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b.\ [KCl] = 0{\cdot}2000.\ [K^{\cdot}] = 0{\cdot}3000.\ [Na^{\cdot}] = 0{\cdot}1000.$

t	x	$a-x$	C
122	0·0230	0·0770	0·0245
260	0·0385	0·0615	0·0241
660	0·0609	0·0391	0·0236
1430	0·0773	0·0227	0·0238
			$C = 0{\cdot}0240$

Tabelle 15.

$a = [NaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b.\ [NaCl] = 0{\cdot}3000.\ [K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000.\ [Na^{\cdot}] = 0{\cdot}4000.$

t	x	$a-x$	C
120	0·0240	0·0760	0·0263
250	0·0386	0·0614	0·0251
650	0·0622	0·0378	0·0253
1380	0·0776	0·0224	0·0251
			$C = 0{\cdot}0255$

Ein Vergleich dieser Zahlen mit den im vorigen Paragraphen erhaltenen zeigt, dass das Natriumion ganz denselben Einfluss wie das Kaliumion ausübt, und folglich können die hier gefundenen Geschwindigkeitskonstanten durch die Gleichung:

$$C = 0{\cdot}0151 + 0{\cdot}022\,([K^{\cdot}] + [Na^{\cdot}])$$

wiedergegeben werden, wie auch Tabelle 16 zeigt.

Tabelle 16.

Tabelle Nr.	$a = b$	$[K^{\cdot}]$	$[Na^{\cdot}]$	$C_{gef.}$	$C_{ber.}$
11	0·0500	0·0500	0·0500	0·0173	0·0173
12	0·1000	0·1000	0·1000	0·0198	0·0195
13	0·0500	0·0500	0·2000	0·0210	0·0206
14	0·1000	0·3000	0·1000	0·0240	0·0239
15	0·1000	0·1000	0·4000	0·0255	0·0261

4. Einfluss des Baryumions.

Tabelle 17.

$a = [KOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0500 = b$. $[BaCl] = 0{\cdot}0100$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000$. $[Ba^{\cdot}] = 0{\cdot}0100$.

t	x	$a - x$	C
270	0·0102	0·0398	0·0190
660	0·0196	0·0304	0·0195
1400	0·0290	0·0210	0·0197
2840	0·0369	0·0131	0·0198
			$C =$ 0·0195

Tabelle 18.

$a = [KOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0500 = b$. $[BaCl] = 0{\cdot}0250$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000$. $[Ba^{\cdot}] = 0{\cdot}0250$.

t	x	$a - x$	C
270	0·0109	0·0391	0·0207
665	0·0205	0·0295	0·0209
1420	0·0300	0·0200	0·0211
3030	0·0380	0·0120	0·0209
			$C =$ 0·0209

Tabelle 19.

$a = [BaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0500 = b$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}0500$. $[Ba^{\cdot}] = 0{\cdot}0500$.

t	x	$a - x$	C
300	0·0118	0·0382	0·0206
630	0·0199	0·0301	0·0210
1380	0·0294	0·0206	0·0207
2820	0·0373	0·0127	0·0208
			$C =$ 0·0208

Tabelle 20.

$a = [BaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0500 = b$. $[KCl] = 0{\cdot}0500$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000$. $[Ba] = 0{\cdot}0500$.

t	x	$a - x$	C
260	0·0112	0·0388	0·0222
530	0·0181	0·0319	0·0214
1250	0·0289	0·0211	0·0219
2820	0·0380	0·0120	0·0225
			$C =$ 0·0220

Tabelle 21.

$a = [BaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0500 = b$. $[BaCl] = 0{\cdot}0500$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}0500$. $[Ba^{\cdot}] = 0{\cdot}1000$.

t	x	$a-x$	C
300	0·0128	0·0372	0·0229
480	0·0179	0·0321	0·0232
1210	0·0292	0·0208	0·0232
2660	0·0377	0·0123	0·0230
			$C =$ 0·0231

Tabelle 22.

$a = [BaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000$. $[Ba^{\cdot}] = 0{\cdot}1000$.

t	x	$a-x$	C
120	0·0219	0·0781	0·0234
270	0·0389	0·0611	0·0236
660	0·0606	0·0394	0·0233
1440	0·0769	0·0231	0·0231
			$C =$ 0·0234

Tabelle 23.

$a = [BaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b$. $[KCl] = 0{\cdot}1000$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}2000$. $[Ba^{\cdot}] = 0{\cdot}1000$.

t	x	$a-x$	C
120	0·0234	0·0766	0·0255
250	0·0390	0·0610	0·0256
640	0·0619	0·0381	0·0254
1380	0·0775	0·0225	0·0250
			$C =$ 0·0254

Tabelle 24.

$a = [BaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0500 = b$. $[BaCl] = 0{\cdot}1500$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}0500$. $[Ba^{\cdot}] = 0{\cdot}2000$.

t	x	$a-x$	C
240	0·0119	0·0381	0·0260
490	0·0195	0·0305	0·0261
1210	0·0308	0·0192	0·0265
2660	0·0388	0·0112	0·0260
			$C =$ 0·0261

Tabelle 25.

$a = [BaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b$. $[BaCl] = 0{\cdot}1000$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000$. $[Ba^{\cdot}] = 0{\cdot}2000$.

t	x	$a-x$	C
90	0·0197	0·0803	0·0273
210	0·0362	0·0638	0·0270
450	0·0549	0·0451	0·0271
690	0·0650	0·0350	0·0269
			$C =$ 0·0271

Tabelle 26.

$a = [BaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b.$ $[BaCl] = 0{\cdot}2000.$ $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000.$ $[Ba^{\cdot}] = 0{\cdot}3000.$

t	x	$a-x$	C
90	0·0214	0·0786	0·0302
210	0·0383	0·0617	0·0296
420	0·0552	0·0448	0·0293
830	0·0710	0·0290	0·0295
			C = 0·0297

Tabelle 27.

$a = [BaOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b.$ $[BaCl] = 0{\cdot}3000.$ $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000.$ $[Ba^{\cdot}] = 0{\cdot}4000.$

t	x	$a-x$	C
110	0·0259	0·0741	0·0318
270	0·0457	0·0543	0·0312
450	0·0583	0·0417	0·0311
850	0·0726	0·0274	0·0312
			C = 0·0313

Wenn die Baryumkonzentrationen als Abszissen und die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten als Ordinaten abgesetzt werden, so liegen die Punkte, welche gleichen Kaliumkonzentrationen entsprechen, annähernd auf parallelen geraden Linien. Nur die der kleinsten und der grössten Baryumkonzentration entsprechenden Konstanten liegen etwas zu niedrig, und in Übereinstimmung hiermit lassen sich auch die Geschwindigkeitskonstanten, mit Ausnahme der beiden genannten, durch die Gleichung:

$$C = 0{\cdot}0181 + 0{\cdot}022\,[K^{\cdot}] + 0{\cdot}034\,[Ba^{\cdot}]$$

repräsentieren, wie Tabelle 28 zeigt.

Tabelle 28.

Tabelle Nr.	$a = b$	$[K^{\cdot}]$	$[Ba^{\cdot}]$	$C_{gef.}$	$C_{ber.}$
17	0·0500	0·1000	0·0100	0·0195	0·0206
18	0·0500	0·1000	0·0250	0·0209	0·0211
19	0·0500	0·0500	0·0500	0·0208	0·0209
20	0·0500	0·1000	0·0500	0·0220	0·0220
21	0·0500	0·0500	0·1000	0·0231	0·0226
22	0·1000	0·1000	0·1000	0·0234	0·0237
23	0·1000	0·2000	0·1000	0·0254	0·0259
24	0·0500	0·0500	0·2000	0·0261	0·0260
25	0·1000	0·1000	0·2000	0·0271	0·0271
26	0·1000	0·1000	0·3000	0·0297	0·0305
27	0·1000	0·1000	0·4000	0·0313	0·0339

5. Einfluss des Strontiumions.

Tabelle 29.

$a = [SrOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0500 = b.\quad [K^{\cdot}] = 0{\cdot}0500.\quad [Sr^{\cdot}] = 0{\cdot}0500.$

t	x	a — x	C
270	0·0112	0·0388	0·0214
660	0·0204	0·0296	0·0209
1390	0·0298	0·0202	0·0212
2830	0·0375	0·0125	0·0212
			C = 0·0212

Tabelle 30.

$a = [SrOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0500 = b.\quad [KCl] = 0{\cdot}0500.\quad [K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000.\quad [Sr^{\cdot}] = 0{\cdot}0500.$

t	x	a — x	C
270	0·0116	0·0384	0·0224
650	0·0208	0·0292	0·0219
1380	0·0303	0·0197	0·0223
2830	0·0380	0·0120	0·0224
			C = 0·0222

Tabelle 31.

$a = [SrOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0500 = b.\quad [SrCl] = 0{\cdot}0500.\quad [K^{\cdot}] = 0{\cdot}0500.\quad [Sr^{\cdot}] = 0{\cdot}1000.$

t	x	a — x	C
250	0·0112	0·0388	0·0231
875	0·0249	0·0251	0·0227
1550	0·0323	0·0177	0·0235
2820	0·0383	0·0117	0·0231
			C = 0·0231

Tabelle 32.

$a = [SrOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b.\quad [K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000.\quad [Sr^{\cdot}] = 0{\cdot}1000.$

t	x	a — x	C
100	0·0195	0·0805	0·0242
270	0·0391	0·0609	0·0238
660	0·0608	0·0392	0·0235
1380	0·0765	0·0235	0·0236
			C = 0·0238

Tabelle 33.

$a = [SrOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b.\quad [KCl] = 0{\cdot}1000.\quad [K^{\cdot}] = 0{\cdot}2000.\quad [Sr^{\cdot}] = 0{\cdot}1000.$

t	x	a — x	C
120	0·0231	0·0769	0·0250
270	0·0403	0·0597	0·0250
880	0·0694	0·0306	0·0258
1480	0·0794	0·0206	0·0260
			C = 0·0255

Tabelle 34.

$a = [SrOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}0500 = b$. $[SrCl] = 0{\cdot}1500$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}0500$. $[Sr^{\cdot\cdot}] = 0{\cdot}2000$.

t	x	$a-x$	C
210	0·0106	0·0394	0·0256
460	0·0188	0·0312	0·0262
1200	0·0305	0·0195	0·0261
2620	0·0386	0·0114	0·0258
			$C = 0{\cdot}0259$

Tabelle 35.

$a = [SrOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b$. $[SrCl] = 0{\cdot}1000$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000$. $[Sr^{\cdot\cdot}] = 0{\cdot}2000$.

t	x	$a-x$	C
110	0·0230	0·0770	0·0272
260	0·0410	0·0590	0·0267
895	0·0707	0·0293	0·0270
1530	0·0803	0·0197	0·0266
			$C = 0{\cdot}0269$

Tabelle 36.

$a = [SrOCOCH_2Cl] = 0{\cdot}1000 = b$. $[SrCl] = 0{\cdot}2000$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000$. $[Sr^{\cdot\cdot}] = 0{\cdot}3000$.

t	x	$a-x$	C
120	0·0264	0·0736	0·0299
270	0·0441	0·0559	0·0292
630	0·0648	0·0352	0·0292
1380	0·0805	0·0195	0·0299
			$C = 0{\cdot}0296$

Wie Tabelle 37 zeigt, lassen sich auch die hier erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten durch die Gleichung:

$$C = 0{\cdot}0181 + 0{\cdot}022\,[K^{\cdot}] + 0{\cdot}034\,[Sr^{\cdot\cdot}]$$

wiedergeben, und das Strontiumion übt also numerisch denselben Einfluss wie das Baryumion aus.

Tabelle 37.

Tabelle Nr.	$a = b$	$[K^{\cdot}]$	$[Sr^{\cdot\cdot}]$	$C_{\text{gef.}}$	$C_{\text{ber.}}$
29	0·0500	0·0500	0·0500	0·0212	0·0209
30	0·0500	0·1000	0·0500	0·0222	0·0220
31	0·0500	0·0500	0·1000	0·0231	0·0226
32	0·1000	0·1000	0·1000	0·0238	0·0237
33	0·1000	0·2000	0·1000	0·0255	0·0259
34	0·0500	0·0500	0·2000	0·0259	0·0260
35	0·1000	0·1000	0·2000	0·0269	0·0271
36	0·1000	0·1000	0·3000	0·0296	0 0305

III. Messungen mit Chloracetamid.

Tabelle 38.

$a = b = 0{\cdot}0250.\quad [K^{\cdot}] = 0{\cdot}0250.$

t	x	$a-x$	C
120	0·00547	0·0195	0·0935
270	0·00966	0·0153	0·0935
675	0·0154	0·00957	0·0954
1355	0·0191	0·00587	0·0960

$C = 0{\cdot}0946$

Tabelle 39.

$a = b = 0{\cdot}0500.\quad [K^{\cdot}] = 0{\cdot}0500.$

t	x	$a-x$	C
60	0·0110	0·0390	0·0940
175	0·0227	0·0273	0·0950
360	0·0315	0·0185	0·0942
640	0·0375	0·0125	0·0938

$C = 0{\cdot}0942$

Tabelle 40.

$a = 0{\cdot}0250.\quad b = 0{\cdot}0500.\quad [K^{\cdot}] = 0{\cdot}0500.$

t	x	$a-x$	$b-x$	C
95	0·00842	0·0166	0·0416	0·0950
200	0·0138	0·0112	0·0362	0·0960
440	0·0198	0·00515	0·0302	0·0978

$C = 0{\cdot}0963$

Tabelle 41.

$a = 0{\cdot}1000.\quad b = 0{\cdot}0500.\quad [K^{\cdot}] = 0{\cdot}0500.$

t	x	$a-x$	$b-x$	C
55	0·0186	0·0814	0·0314	0·0944
120	0·0302	0·0698	0·0198	0·0945
200	0·0378	0·0622	0·0122	0·0936

$C = 0{\cdot}0942$

Tabelle 42.

$a = b = 0{\cdot}1000.\quad [K^{\cdot}] = 0{\cdot}1000.$

t	x	$a-x$	C
30	0·0222	0·0778	0·0951
70	0·0399	0·0601	0·0948
160	0·0600	0·0400	0·0938
360	0·0774	0·0226	0·0951

$C = 0{\cdot}0947$

Tabelle 43.

$a = b = 0{\cdot}0500$. $[KCl] = 0{\cdot}1500$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}2000$.

t	x	$a - x$	C
65	0·0119	0·0381	0·0961
180	0·0230	0·0270	0·0947
360	0·0315	0·0185	0·0946
640	0·0378	0·0122	0·0968
			$C = 0{\cdot}0955$

Tabelle 44.

$a = b = 0{\cdot}0500$. $[KCl] = 0{\cdot}3500$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}4000$.

t	x	$a - x$	C
60	0·0113	0·0387	0·0973
180	0·0232	0·0268	0·0962
350	0·0313	0·0187	0·0956
630	0·0377	0·0123	0·0973
			$C = 0{\cdot}0966$

Tabelle 45.

$a = b = 0{\cdot}0500$. $[BaCl] = 0{\cdot}2000$. $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}0500$. $[Ba^{\cdot}] = 0{\cdot}2000$.

t	x	$a - x$	C
60	0·0111	0·0389	0·0951
180	0·0230	0·0270	0·0947
360	0·0315	0·0185	0·0946
660	0·0381	0·0119	0·0970
			$C = 0{\cdot}0953$

Die Reaktion zwischen Chloracetamid und Kaliumxanthogenat ist also, wie die Zusammenstellung in der Tabelle 46 zeigt, eine regelrechte bimolekulare Reaktion, deren Geschwindigkeitskonstante praktisch nicht von der Konzentration und Natur anwesender Metallionen beeinflusst wird.

Tabelle 46.

Tabelle Nr.	a	b	$[K^{\cdot}]$		C
38	0·0250	0·0250	0·0250		0·0946
39	0·0500	0·0500	0·0500		0·0942
40	0·0250	0·0500	0·0500		0·0963
41	0·1000	0·0500	0·0500		0·0942
42	0·1000	0·1000	0·1000		0·0947
43	0·0500	0·0500	0·2000		0·0955
44	0·0500	0·0500	0·4000		0·0966
			$[K^{\cdot}]$	$[Ba^{\cdot}]$	
45	0·0500	0·0500	0·0500	0·2000	0·0953
				Allgemeines Mittel	$C = 0{\cdot}0952$

IV. Zusammenfassung und Theoretisches.

Die Messungen mit Kaliumxanthogenat und Chloracetaten haben ergeben, dass die Reaktion zweiter Ordnung ist. Unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation haben wir also mit den folgenden Umsetzungen als Zeitreaktionen zu rechnen:

$$\overline{O}COCH_2Cl + \overline{S}.CS.OC_2H_5 = \overline{O}COCH_2S.CS.OC_2H_5 + \overline{Cl}, \quad (1)$$

$$MOCOCH_2Cl + \overline{S}.CS.OC_2H_5 = MOCOCH_2S.CS.OC_2H_5 + \overline{Cl}, \quad (2)$$

$$\overline{O}COCH_2Cl + MS.CS.OC_2H_5 = \overline{O}COCH_2S.CS.OC_2H_5 + MCl, \quad (3)$$

und:

$$MOCOCH_2Cl + MS.CS.OC_2H_5 = MOCOCH_2S.CS.OC_2H_5 + MCl. \quad (4)$$

Wenn die Reaktion (4) neben den andern vernachlässigt werden kann, fordert dies Schema[1]), dass zwischen Geschwindigkeitskonstanten und Metallionkonzentrationen der Zusammenhang $C = P + Q[M^{\cdot}]$ besteht, wobei der Wert von P, welches Glied die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen den Ionen repräsentiert, von dem Metallion unabhängig sein soll. Dies ist hier auch der Fall, indem für das Kalium-, sowohl als für das Natriumion:

$$C = 0{\cdot}0151 + 0{\cdot}022\,[M^{\cdot}]$$

ist. Also hat hier auch der Faktor Q denselben Wert, 0·022, für die beiden einwertigen Ionen, was allerdings nicht vorauszusehen war.

Wenn das Metallion zweiwertig ist, gelangt man dank einiger, vielleicht nicht ganz einwandfreier Approximationen zu derselben linearen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Metallionkonzentration, und in der Tat lassen sich auch die bei Gegenwart von Baryum- und Strontiumionen gefundenen Konstanten, wenigstens in einem ziemlich beträchtlichen Konzentrationsintervalle durch eine solche Gleichung wiedergeben, aber hier, wie bei den früher untersuchten alkalischen Zersetzungen[1]), ist sowohl P wie Q grösser für zweiwertige als für einwertige Ionen, denn die Messungen entsprechen der Gleichung:

$$C = 0{\cdot}0181 + 0{\cdot}022\,[K^{\cdot}] + 0{\cdot}034\,[Ba^{\cdot\cdot}] \text{ oder } [Sr^{\cdot\cdot}].$$

Ohne jetzt näher hierauf einzugehen, bemerke ich nur, dass also auch die zweiwertigen Ionen hier gegenseitig die Reaktion genau gleich stark beschleunigen, und dass diese Beschleunigung wie in allen früher untersuchten Fällen von „Kationkatalysen“ grösser für die zweiwertigen als für die einwertigen Ionen ist. — Wenn die Ausbeute an xanthogensubstituierter Säure klein ist, weil die entsprechende halogensubstituierte

[1]) B. Holmberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 471 (1913).

Säure auch anderer Reaktionen Opfer wird, so scheint es also möglich, die Ausbeute durch Zusatz von Salzen eines mehrwertigen Metalls zu verbessern, eine Folgerung, welche wegen ihrer präparativen Bedeutung auch für andere Umsetzungen eben in einigen konkreten Fällen geprüft wird.

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass meine Auffassung über die Rolle undissociierter Salzmoleküle bei der Entstehung entgegengesetzt drehender Xanthogenbernsteinsäuren aus derselben *l*-Brombernsteinsäure[1]) jetzt eine gute Stütze erhalten hat.

Was die Reaktion zwischen Kaliumxanthogenat und Chloracetamid anbelangt, so sind dabei nur zwei simultane Zeitreaktionen möglich, nämlich:

$$H_2NCOCH_2Cl + \overline{S}.CS.OC_2H_5 = H_2NCOCH_2S.CS.OC_2H_5 + \overline{Cl} \quad (1$$

und:

$$H_2NCOCH_2Cl + MS.CS.OC_2H_5 = H_2NCOCH_2S.CS.OC_2H_5 + MCl, \quad (2)$$

von welchen also die erste Reaktion (2) und die andere Reaktion (4) oben entspricht. Da man keinen Grund hat, eben hier der Umsetzung zwischen den elektrisch neutralen Molekülen eine besonders grosse Geschwindigkeit zuzuschreiben, so ist hier keine Beschleunigung durch ein anwesendes Metallion zu erwarten, und die Versuche haben auch keinen solchen Einfluss gezeigt. Da aber bei den Chloracetaten die Reaktionen (2) und (3) (oder wenigstens eine dieser Reaktionen) sich viel schneller als die Reaktion (1) abspielen müssen, weil sie sich neben dieser geltend machen können, so ist auch zu erwarten, dass die Reaktion zwischen dem Chloracetamid und dem Xanthogenation bedeutend schneller als die Umsetzung des Chloracetations mit jenem Ion verläuft. Es ist also zu erwarten, dass die Geschwindigkeitskonstante der Xanthogenacetamidbildung $> 0{\cdot}0151$ ist, und tatsächlich wurde ja $C = 0{\cdot}0952$ gefunden.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 88, 590 (1913) und Ber. d. d. chem. Ges. 47, 167 (1914).

Lund, Universitätslaboratorium, Mai 1914.

Über die innere Reibung im System Anilin–Allylsenföl[1]).

Von

N. Kurnakow und J. Kwjat.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 3. 14.)

In frühern Untersuchungen[2]) wurde gezeigt, dass bei der Bildung von definierten chemischen Verbindungen in einem binären Gemische die Isothermen für die innere Reibung ein „rationales" Maximum zeigen. Solche Maxima befinden sich im Schnittpunkte zweier einzelner Kurvenäste, deren konvexe Seiten zur Konzentrationsachse gerichtet sind.

Als sehr geeignetes Objekt für diese Art von Untersuchung erwiesen sich die substituierten sekundären Thioharnstoffe, welche nur schwer, resp. garnicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Um eine solche viskosimetrische Methode genauer zu charakterisieren, führten wir Messungen am System Anilin—Allylsenföl aus. Wie schon N. Sinin[3]) fand, entsteht nämlich bei der Einwirkung dieser beiden Flüssigkeiten aufeinander Allylphenylthioharnstoff, eine sehr schön kristallisierte Verbindung (Schmelzpunkt 98°)[4]).

$$NH_2C_6H_5 + CS.NC_3H_5 \rightarrow CS(NHC_3H_5)(NHC_6H_5)$$

Auf Grund früherer Untersuchungen war zu erwarten, dass die Kurve der innern Reibung bei homogenen flüssigen Systemen über 98° das Vorhandensein von Allylphenylthioharnstoff durch solche Maxima von „rationalem" Typus anzeigen werde, wie sie früher für andere substituierte Thioharnstoffe gefunden worden waren. Tatsächlich bestätigten unsere Beobachtungen bei 100 und 125° vollkommen die Richtigkeit dieser Voraussetzung.

Der Allylphenylthioharnstoff besitzt eine verhältnismässig grosse Kristallisationsfähigkeit; man konnte daher die Schmelzkurve dieses

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Kangro.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 481 (1913).

[3]) Über die Einwirkung ätherischen Senföls auf organische Basen. Bull. phys. mathem. de l'Académie des sciences de St. Pétersbourg, **10**, 346 (1852).

[4]) Weit. Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 1529 (1875).

Körpers gut verfolgen und somit auch einen Zusammenhang zwischen der Schmelzkurve und der Kurve für die innere Reibung solcher binärer Systeme, bei denen sich eine definierte chemische Verbindung bildet, ermitteln. Ferner lassen sich die Viskositätsänderungen, die beim Hinzufügen eines dritten Stoffes auftreten, an Gemischen von Anilin und Allylsenföl gut verfolgen. Es wurden daher auch Messungen an dem ternären System: Anilin—Allylsenföl—Toluol, ausgeführt.

Das binäre System Anilin—Allylsenföl.

Mischt man Anilin und Allylsenföl in äquimolaren Mengen, so findet die Vereinigung zu Allylphenylthioharnstoff statt, eine Reaktion, die unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht. Infolge der Temperaturerhöhung färbt sich die Flüssigkeit bräunlich. Anfangs ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur gering, steigt jedoch späterhin an, was aus der starken Erwärmung ersichtlich ist. Die Grösse der innern Reibung ist von den Bedingungen, unter denen die Vermischung vorgenommen wird, abhängig. Diese Schwankungen rühren einerseits von einer geringen Zersetzung der Substanz durch das Erhitzen her, andererseits sind sie dem Umstande zuzuschreiben, dass die Reaktion nicht gleich bis zum Ende verläuft. Lässt man nämlich ein äquimolares Gemisch beider Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur 2 Tage lang stehen, so findet man bei der Messung Zahlen, welche den Werten, die man, von umkristallisiertem und geschmolzenem Allylphenylthioharnstoff ausgehend, erhält, am nächsten kommen. Dieses Präparat gab für die innere Reibung die höchsten Werte. Es wurden daher auch die meisten Bestimmungen so ausgeführt, dass man von kristallisiertem Allylphenylthioharnstoff ausging und diesen entweder mit Anilin oder mit Allylsenföl mischte. Der Allylphenylthioharnstoff wurde durch Vermischen der Komponenten in alkoholischer Lösung und wiederholtem Umkristallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol gewonnen. Besonders aber auf mechanische Reinheit musste sorgsam acht gegeben werden, riefen doch schon die geringsten Mengen fester suspendierter Teilchen (aller Wahrscheinlichkeit nach Filterfasern) starke Schwankungen der Werte für die Ausflusszeit hervor. Reinigung durch Destillation ist in gegebenem Falle nicht anwendbar, da Zersetzung eintritt. Wie schon N. Sinin[1]) beobachtete, tritt, falls man den Allylphenylthioharnstoff bis zum Siedepunkt erhitzt, ein knoblauchartiger Geruch auf; die Flüssigkeit bleibt nachher dickflüssig und ist längere Zeit hindurch nicht zum Erstarren zu bringen. Das

---

[1]) l. c.

Destillat ist ebenfalls flüssig, von knoblauchartigem Geruch und lässt sich nicht mehr kristallisieren.

Um nun die suspendierten Teilchen zu entfernen, musste man den Allylphenylthioharnstoff in geschmolzenem Zustande filtrieren, eine Operation, die nur äusserst vorsichtig ausgeführt werden darf, da ein stärkeres Erhitzen Zersetzung herbeiführt. Die Filtration wurde daher möglichst schnell in einem Luftbade bei 110° ausgeführt. Die Koeffizienten der innern Reibung wurden an homogenen flüssigen Gemischen bei 100° und 125° nach der Ostwaldschen Methode des relativen Ausfliessens aus Kapillaren bestimmt. Die Art der Beobachtung ist schon in frühern Veröffentlichungen[1]) beschrieben worden. Im gegebenen Falle wurde als Kalibrierflüssigkeit nicht Wasser, sondern Metaxylol angewandt, dessen innere Reibung von Thorpe und Rodger[2]) im Intervalle von 0—135° untersucht worden ist. Die spezifischen Gewichte wurden in einem Pyknometer aus Glas bestimmt, wobei als Vergleichsflüssigkeit Anilin diente. Der Ausdehnungskoeffizient dieses letztern wurde den Daten von Kopp und Wiebe[3]) entnommen.

Der Temperaturkoeffizient bei Viskosität α wurde für das Intervall

Tabelle 1.

Binäres System: Allylsenföl—Anilin.

Mol-% Anilin	Innere Reibung η_{100}	Innere Reibung η_{125}	Temperaturkoeffizient der innern Reibung $\alpha_{100-125}$	Temperatur des Kristallisationsanfangs
100	0·00691	0·00492	0·0161	— 6·2°
90	0·00912	0·00623	0·0186	— 20
80	0·01342	0·00909	0·0193	46·5
70	0·02186	0·01354	0·0243	58
60	0·04016	0·02292	0·0314	78
52	0·07868	0·03442	0·0514	—
50	0·09066	0·03762	0·0562	98·5
48	0·08282	0·03623	0·0514	—
40	0·04408	0·02794	0·0234	82·5
30	0·01842	0·01464	0·0131	71·5
20	0·00785	0·00630	0·0098	58·5
10	0·00452	0·00365	0·0096	34·5
0	0·00316	0·00263	0·00796	kristallisiert nicht aus

[1]) N. Kurnakow und S. Schemtschuschny, Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 488 (1913); N. Kurnakow und N. Jefremow, Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 401 (1913).

[2]) Philos. Transactions 185 (A), 397 (1894).

[3]) Landolt-Börnstein, Tabellen, 4. Aufl. S. 347.

Binäres System: Allylsenföl—Anilin.

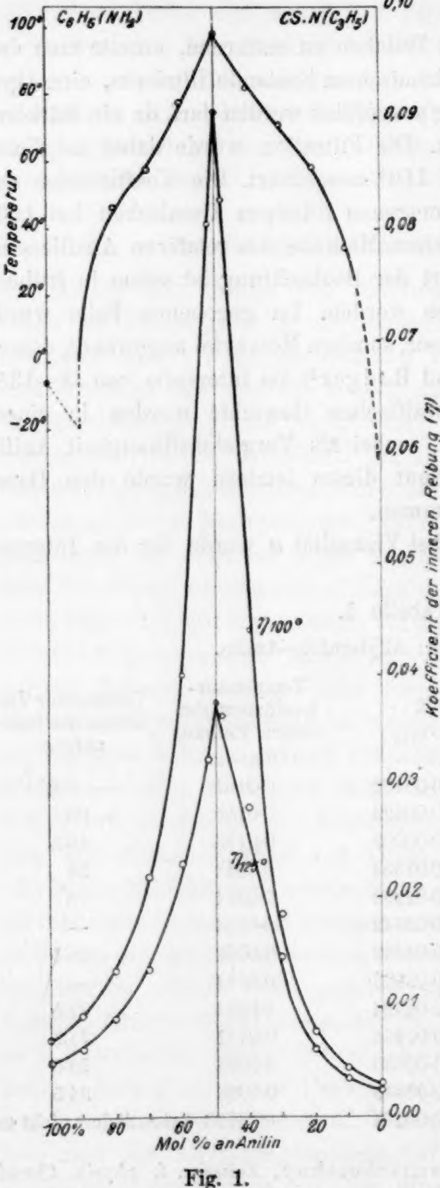


Fig. 1.

100—125° aus den Werten für die innere Reibung η_{100} und η_{125} nach der Formel:

$$\alpha = \frac{\eta_{100} - \eta_{125}}{25\,\eta_{125}}$$

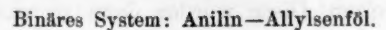
berechnet. Die erhaltenen Werte für die innere Reibung η_{100}, η_{125} und der Temperaturkoeffizient $\alpha_{100-125}$ sind in Tabelle 1 und Fig. 1 und 2 wiedergegeben.

Wie aus Fig. 1 zu ersehen ist, steigt die Viskosität in der Nähe der Zusammensetzung von 50 Mol-% schnell an. In diesen Punkten schneiden sich im spitzen Winkel zwei Kurvenäste, die mit ihrer konvexen Seite der Abszisse zugekehrt sind. Die Lage dieses Maximums bei 50 Mol-% hängt für die beiden Isothermen (100 und 125°) nicht von der Temperatur ab und entspricht der definierten Verbindung Allylphenylthioharnstoff $CS(NHC_3H_5)(NHC_6H_5)$.

Die Viskosität im Maximum für 100° ($\eta_{100} = 0{\cdot}0907$) ist 13·1 mal grösser als diejenige der dickflüssigern Komponente, nämlich des Anilins ($\eta_{100} = 0{\cdot}00691$). Mit steigender Temperatur sinkt die Viskosität, doch ist das Maximum 50 Mol-% bei 125°, d. h. bei einer Temperatur, die 26·5° über dem Schmelzpunkt liegt, noch sehr scharf ausgeprägt, wobei der Koeffizient der innern Reibung ($\eta_{125} = 0{\cdot}03762$) noch 7·6 mal grösser als der des Anilins ($\eta_{125} = 0{,}00492$) ist. Ein analoges Bild zeigt das Diagramm:

Konzentration (Abszisse)-Temperaturkoeffizient (Ordinate) Fig. 2. Bei einer Konzentration von 50 Mol-% liegt das Maximum, der Schnittpunkt zweier Kurvenäste. Der Temperaturkoeffizient ($\alpha = 0{\cdot}0562$) ist in diesem Punkte 3·5 mal grösser als der des Anilins zwischen 100—125° ($\alpha = 0{\cdot}0161$).

Es ist somit nachgewiesen, dass die Diagramme: Konzentration-Koeffizient der innern Reibung und Konzentration-Temperaturkoeffizient für Gemische von Anilin und Allylsenföl zu demselben Typus mit „rationalem Maximum“ gehören, wie er schon früher für andere flüssige Systeme, bei denen sich substituierte Thiocarbamide bilden, ge-


Binäres System: Anilin—Allylsenföl.

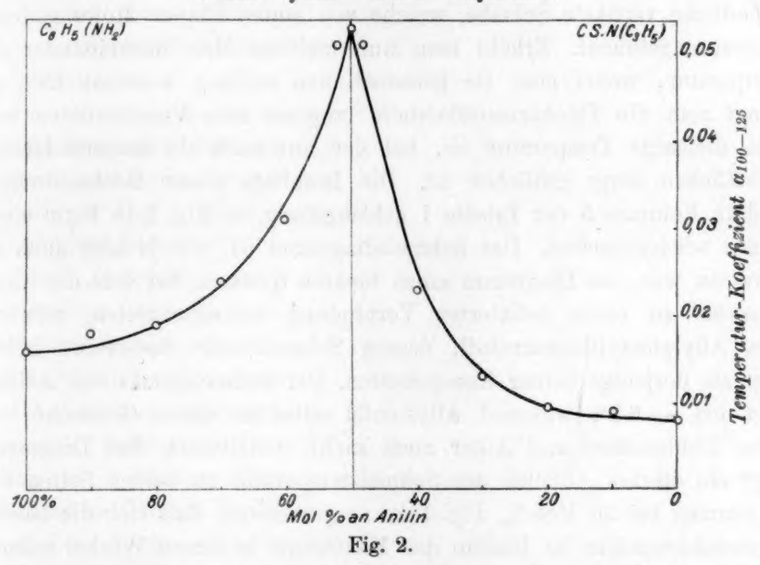


Fig. 2.

funden worden war. Nun ist aber Allylphenylthioharnstoff ein bei gewöhnlicher Temperatur fester, kristallisierter Körper. Es war daher von Interesse, das Viskositätsdiagramm mit der Schmelzkurve zu vergleichen. Wie bekannt, hat man in der thermischen Analyse ein bewährtes Mittel zur chemischen Untersuchung binärer Gemische.

Wie Vorversuche zeigten, gibt der Allylphenylthioharnstoff leicht ziemlich beständige unterkühlte Schmelzen. Aus diesem Grunde wurden nicht die Abkühlungskurven, sondern die Löslichkeitskurven nach einer von W. F. Alexejew[1]) angegebenen Methode (für Bestimmungen an festen Körpern von J. F. Schröder[2]) abgeändert) aufgenommen. Dank

[1]) Wied. Ann. **28**, 305 (1886).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 454 (1893).

der Liebenswürdigkeit des Herrn F. Dreyer stand uns zu den Löslichkeitsbestimmungen ein besonders dazu geeigneter Apparat, wie er im Physikalisch-chemischen Laboratorium des St. Petersburger Polytechnischen Institutes angewandt wird, zur Verfügung. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in einem gläsernen Thermostaten, der mit Vaselinöl gefüllt war, ausgeführt. Die Erwärmung des Bades geschah auf elektrischem Wege mittels eines stromdurchflossenen Konstantandrahtes. Durch Regulierung des Widerstandes in diesem Stromkreise konnte die gewünschte Temperatur eingestellt werden. Das Gemisch von Allylphenylthioharnstoff und den Komponenten wurde in dünnwandige Glasröhrchen eingeschmolzen. Diese wurden dann an eine im Thermostaten befindliche vertikale Scheibe, welche von einem kleinen Motor gedreht wurde, angebracht. Erhöht man nun mehrere Male nacheinander die Temperatur, wobei man sie jedesmal eine zeitlang konstant hält, so bringt man die Thioharnstoffkristalle langsam zum Verschwinden und liest diejenige Temperatur ab, bei der nur noch ein äusserst kleines Kriställchen übrig geblieben ist. Die Resultate dieser Beobachtungen sind in Kolumne 5 der Tabelle 1 zahlenmässig, in Fig. 1 in Form einer Kurve wiedergegeben. Das Schmelzdiagramm ist, wie ja hier auch zu erwarten war, das Diagramm eines binären Systems, bei dem die Komponenten zu einer definierten Verbindung zusammentreten, nämlich dem Allylphenylthioharnstoff, dessen Schmelzpunkt bedeutend höher liegt als derjenige seiner Komponenten. Der Schmelzpunkt des Anilins liegt bei $-6{\cdot}2^{\circ}$, während Allylsenföl selbst in einem Gemische von fester Kohlensäure und Äther noch nicht kristallisiert. Das Diagramm zeigt ein starkes Abfallen der Schmelztemperatur zu beiden Seiten des Maximums bei 50 Mol-$^{0}/_{0}$. Fig. 1 ist so gezeichnet, dass sich die beiden Schmelzkurvenäste im Punkte des Maximums in einem Winkel schneiden. Es ist dieses eine Folgerung aus theoretischen Erwägungen für definierte, in flüssiger Phase nicht dissociierte Verbindungen. Unsere Beobachtungen sind jedoch nicht genügend detailliert, um diese Tatsache einwandfrei zu bestätigen. Während das Anilin bei $-6{\cdot}2^{\circ}$ kristallisiert, fängt ein Gemisch von 90 Mol-$^{0}/_{0}$ Anilin und 10 Mol-$^{0}/_{0}$ Allylsenföl bei 20° an fest zu werden.

Aus den angeführten Daten folgt, dass das Maximum des Viskositätsdiagramms und dasjenige der Schmelzkurve zu einem und demselben molaren Verhältnis der Komponenten gehören, nämlich zu der Konzentration 1:1.

Das ternäre System Anilin—Allylsenföl—Toluol.

Das „rationale Maximum“ der Viskosität ist bei binären Systemen durch Konstanz der Zusammensetzung bei Änderungen der Temperatur ausgezeichnet. Es war von Interesse, die Lage dieser singulären Punkte bei Änderung des andern Faktors chemischer Gleichgewichte, nämlich der Änderung der Konzentration des Systems durch Hinzufügen eines dritten Stoffs, experimentell zu ermitteln. Als solcher wurde das Toluol angewandt. Es wurden somit die Isothermen der innern Reibung für das ternäre flüssige System Anilin — Allylsenföl — Toluol aufgenommen.

Das entsprechende Raumdiagramm der innern Reibung für eine bestimmte Temperatur ist in Fig. 3 schematisch wiedergegeben.

Die Zusammensetzung der ternären Gemische wird hier durch Punkte, die im Innern des gleichseitigen Dreiecks AS liegen, wiedergegeben. In A haben wir reines Anilin, in S reines Allylsenföl und in T reines Toluol.

Auf der Senkrechten zur Dreiecksebene sind die Werte der entsprechenden Koeffizienten der innern Reibung η abgetragen. Die Diagramme der Grösse η der drei binären Systeme: 1. Anilin—Allylsenföl, 2. Anilin—Toluol, 3. Allylsenföl—Toluol sind durch die Kurven bMa, bk und ka dargestellt.

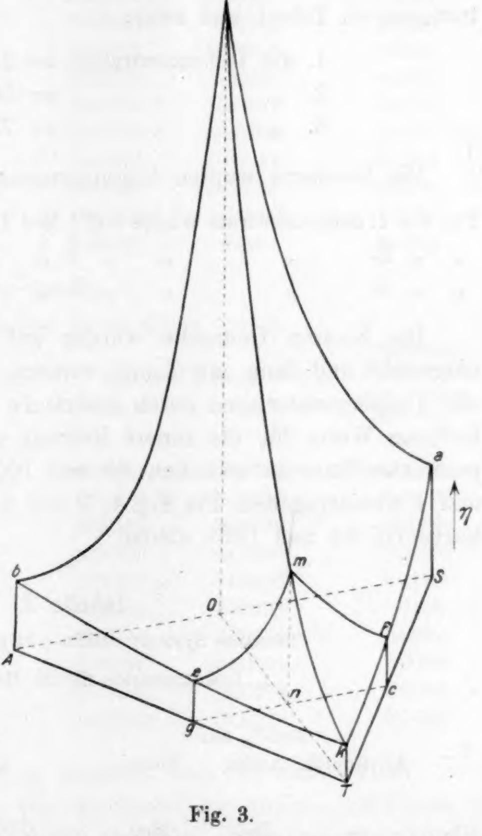


Fig. 3.

Um die Gestalt des Raumdiagramms zu bestimmen, denken wir uns dasselbe von einer vertikalen Ebene $egcfm$ so durchschnitten, dass diese die Ebene des Dreiecks AST in eine Linie gc schneidet, die zu AS parallel verläuft. Bei den ternären Gemischen, deren Punkte auf der Linie gc liegen, ist der Prozentgehalt an Toluol konstant, wäh-

rend sich das Verhältnis Anilin zu Allylsenföl ändert. Wir wollen die Linie *emf*, die durch Einschneiden der genannten Vertikalebene auf die Oberfläche der innern Reibung gebildet wird, nennen, die Isokonzentrationskurve oder Isokonzentrate in bezug auf den Gehalt an Toluol bei gegebener Temperatur.

Die Koeffizienten der innern Reibung wurden bei zwei Temperaturen (85 und 100°) bestimmt und bei drei verschiedenen Konzentrationen an Toluol, und zwar:

1. die Isokonzentraten = 25 Mol-% Toluol
2. „ „ = 50 „ „
3. „ „ = 75 „ „

Die Gemische wurden folgendermassen hergestellt:

Für die 1. Isokonzentrate wurde auf 1 Mol Toluol 3 Mol binär. Gem. genom.
„ „ 2. „ „ „ 1 „ „ 1 „ „ „ „
„ „ 3. „ „ „ 3 „ „ 1 „ „ „ „

Die binären Gemische wurden auf die oben angegebene Weise dargestellt und dann mit Toluol versetzt. Vor den Versuchen wurden alle Ausgangsmaterialien durch mehrfache Destillation gereinigt. Die erhaltenen Werte für die innere Reibung und die entsprechenden Temperaturkoeffizienten zwischen 85 und 100° sind in den Tabellen 2, 3 und 4 wiedergegeben. Die Fig. 4, 5 und 6 geben die Isokonzentrationskurve bei 85 und 100° wieder.

Tabelle 2.

Ternäres System: Anilin—Allylsenföl—Toluol.

1. Isokonzentrate für 25 Mol-% Toluol.

Nr.	Mol-% an: Allylsenföl	Anilin	Toluol	Innere Reibung η_{85}	η_{100}	Temperaturkoeffizient der innern Reibung α_{85-100}
1	—	75·0	25·0	0·00593	0·00501	0·0123
2	7·5	67·5	25·0	0·00726	0·00596	0·0145
3	22·5	52·5	25·0	0·01269	0·01004	0·0176
4	36·0	39·0	25·0	0·02927	0·02093	0·0265
5	37·5	37·5	25·0	0·03117	0·02225	0·0267
6	45·0	30·0	25·0	0·02313	0·01701	0·0220
7	52·5	22·5	25·5	0·01197	0·01040	0·0100
8	60·0	15·0	25·0	0·00670	0·00605	0·0073
9	67·5	7·5	25·0	0·00440	0·00397	0·0073
10	75·0	—	25·0	0·00337	0·00308	0·0065

Tabelle 3.

2. Isokonzentrate für 50 Mol-% Toluol.

Mol-% an: Allylsenföl	Anilin	Toluol	Innere Reibung η_{85}	η_{100}	Temperaturkoeffizient der innern Reibung α_{85-100}
—	50·0	50·0	0·00442	0·00391	0·0087
5·0	45·0	50·0	0·00488	0·00424	0·0101
15·0	35·0	50·0	0·00652	0·00548	0·0127
20·0	30·0	50·0	0·00801	0·00658	0·0144
24·0	26·0	50·0	0·00966	0·00782	0·0157
25·0	25·0	50·0	0·01056	0·00831	0·0184
26·0	24·0	50·0	0·00992	0·00785	0·0166
30·0	20·0	50·0	0·00872	0·00712	0·0146
35·0	15·0	50·0	0·00641	0·00558	0·0100
45·0	5·0	50·0	0·00365	0·00328	0·0073
50·0	—	50·0	0·00317	0·00285	0·0073

Tabelle 4.

3. Isokonzentrate für 75 Mol-% Toluol.

Mol-% an: Allylsenföl	Anilin	Toluol	Innere Reibung η_{85}	η_{100}	Temperaturkoeffizient der innern Reibung α_{85-100}
—	25·0	75·0	0·00341	0·00303	0·0084
7·5	17·5	75·0	0·00405	0·00358	0·0088
10·0	15·0	75·0	0·00427	0·00373	0·0099
12·0	13·0	75·0	0·00450	0·00389	0·0105
12·5	12·5	75·0	0·00470	0·00402	0·0110
13·0	12·0	75·0	0·00461	0·00398	0·0106
15·0	10·0	75·0	0·00440	0·00378	0·0092
17·5	7·5	75·0	0·00398	0·00351	0·0088
22·5	2·5	75·0	0·00320	0·00284	0·0082
25·0	—	75·0	0·00300	0·00280	0·0082

Aus diesen Kurven ist zu ersehen, dass ein Zusatz einer dritten Komponente, des Toluols, zu binären Gemischen Anilin—Allylsenföl die innere Reibung herabsetzt, wobei aber der allgemeine Charakter der Isothermen unverändert erhalten bleibt. Jede der Kurven besteht aus zwei einzelnen Ästen, die sich im Punkte des Maximums schneiden. Es ist dieses der Punkt, der dem konstanten molaren Verhältnisse Anilin zu Allylsenföl gleich 1:1 entspricht, d. h. der Punkt der Bildung von Allylphenylthioharnstoff.

Mit wachsender Toluolkonzentration wird der Winkel zwischen den einzelnen Kurvenästen stumpfer; das Maximum bleibt aber deutlich aus-

1. Isokonzentrate für 25 % Toluol.

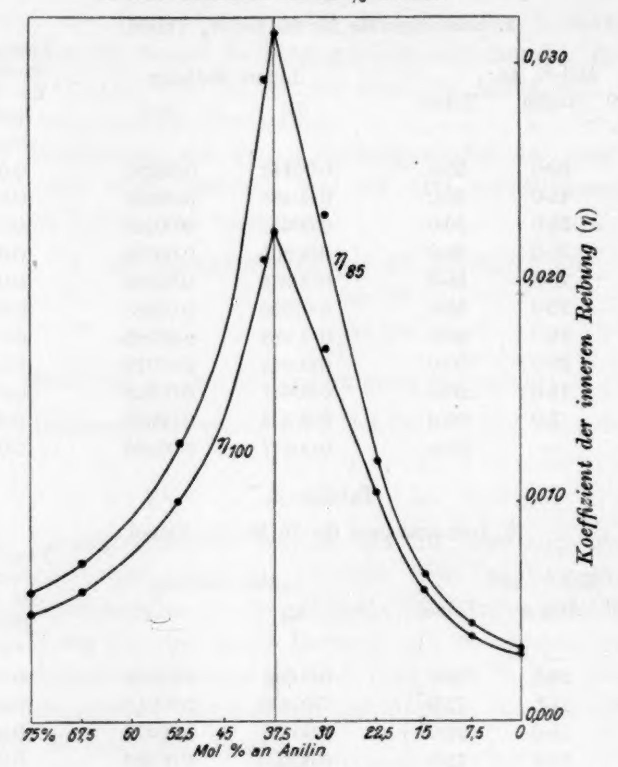
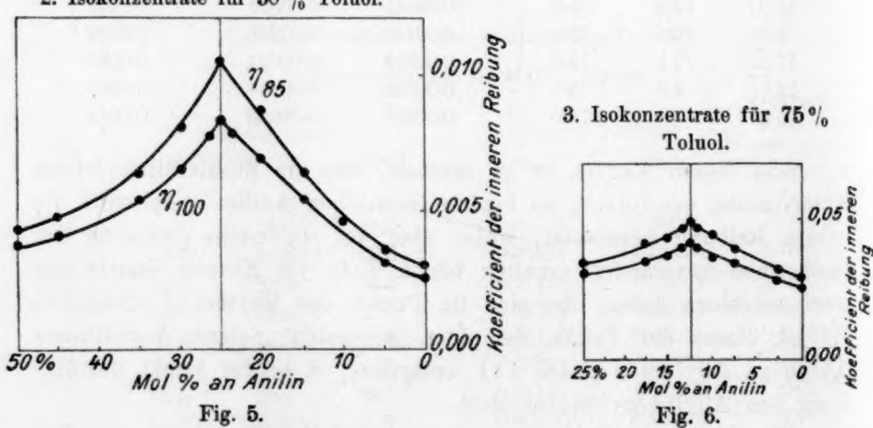


Fig. 4.

2. Isokonzentrate für 50 % Toluol.



3. Isokonzentrate für 75 % Toluol.

Fig. 5.

Fig. 6.

geprägt. Beispielsweise ist für die Isokonzentrate 75 Mol % Toluol bei einem ternären Gemische mit äquimolaren Mengen Anilin und Allyl-

senföl $\eta_{100} = 0{\cdot}00402$, ein Wert, der um 32% den entsprechenden $\eta_{100} = 0{\cdot}00303$ für das binäre Gemisch 25 Mol-% Anilin und 75 Mol-% Toluol übersteigt. Die Konstanz des molaren Verhältnisses in dem Punkte des Maximums tritt deutlich in Fig. 7 zutage, in der die 100°-Isothermen sowohl des binären Systems Anilin—Allylsenföl (A) als auch der drei Isokonzentraten 25, 50 und 75 Mol-% Toluol (B, C und D) in gleichem Massstabe nebeneinander wiedergegeben werden. Die punktierten Linien bk und ck entsprechen den Projektionen auf die Ebene der Zeichnung der Isothermen der innern Reibung für die binären Gemische Anilin—Toluol und Allylsenföl—Toluol. Die Grösse $\eta_{100} = 0{\cdot}00278$ für reines Toluol ist Messungen von Thorpe und Rodger[1]) entnommen. Beide Kurven ähneln dem Normaltypus von Diagrammen, wie sie für Gemische von nichtdissociierten Flüssigkeiten charakteristisch sind.

Ternäres System:
Anilin—Allylsenföl—Toluol.
Innere Reibung bei 100°.

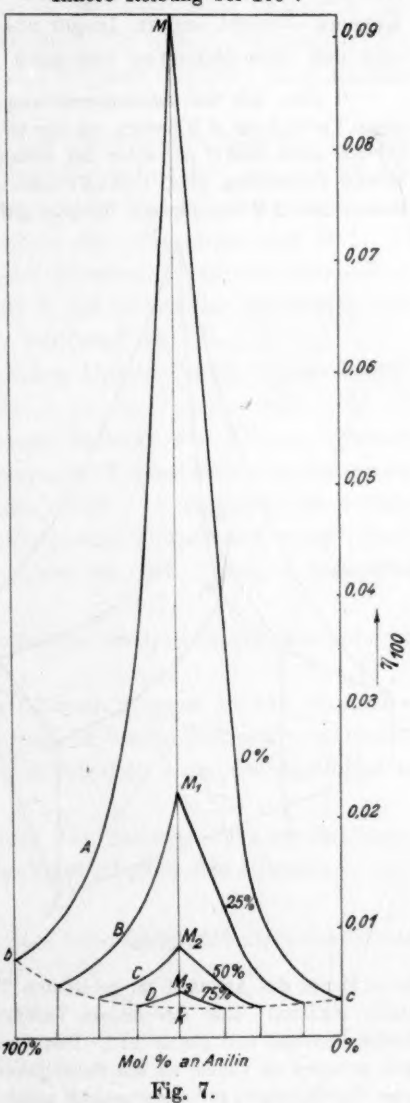


Fig. 7.

Alle Maxima der Isokonzentrate M, M_1, M_2, M_3 (Fig. 7) liegen auf einer und derselben Ordinate MK, welche dem molaren Verhältnis Anilin—Allylsenföl = 1:1 entspricht. Unter diesen Umständen projiziert sich die Raumkurve MK, der geometrische Ort aller Maxima des ternären Diagrammes, auf die Ebene des Dreiecks AST (Fig. 3) als Gerade OT. Diese zeigt deutlich, dass das molare Verhältnis der Komponenten im Punkte des Maximums beim gegebenen

[1]) Landolt-Börnsteins Tabellen, 4. Aufl. S. 80.

binären Gemische durch Hinzufügen eines dritten Stoffs nicht geändert wird[1]).

Auf Grund der erhaltenen Werte kann es als experimentell bewiesen angesehen werden, dass sich die Zusammensetzung des singulären Punktes M unter dem Einflusse der beiden unabhängigen Faktoren chemischer Gleichgewichte — der Temperatur und der Konzentration eines dritten Körpers — nicht ändert. Dieser aus den Kurven für die innere Reibung und den Schmelzkurven gezogene Schluss hat allgemeinere Bedeutung

[1]) Dass sich die Zusammensetzung des „rationalen Maximums" bei einer binären Verbindung AB ändert, ist nur in dem Falle zu erwarten, wenn der hinzugefügte dritte Stoff C mit einer der ersten beiden Komponenten eine definierte chemische Verbindung gibt, z. B. BC, die sich im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis mit AB mischt. Als Beispiel dafür möge das ternäre System ASA_1, das auch von uns untersucht worden ist, dienen. Hier ist das Toluol durch ein anderes sekundäres Amin A_1 ersetzt worden. Das entsprechende Diagramm der innern Reibung ist in Fig. 8 dargestellt. Die Maxima der Viskosität M und M_1 entsprechen hier Verbindungen des Senföls S mit den Aminen A und A_1. Der Schnitt $gemfc$ veranschaulicht die allgemeine Gestalt der Isokonzentrate emf bezogen auf konstanten Gehalt an A_1 und zeigt, dass sich das Maximum der Viskosität m des ternären Gemisches auf der Kurve MM_1 befindet, deren Projektion auf die Ebene des Grunddreiecks SAA_1 die Gerade on ist, die mit oA_1 einen Winkel bildet. Somit wird durch Hinzufügen des Amins A_1 an Stelle des Toluols zum binären System $A + S$ die Zusammensetzung der Viskositätsmaxima von der Geraden oA_1 auf die Gerade on verlegt. Das Amin A_1 ersetzt kontinuierlich eine äquivalente Menge des Amins A im gebildeten Thioharnstoff, so dass das Verhältnis $A : S$ stetig abnimmt; aber das molare Verhältnis der Summe $A + A_1$ zum Senföl S bleibt konstant und gleich 1 : 1. Das Viskositätsdiagramm solcher flüssiger Lösungen erinnert in vielem an die Schmelzkurven ternärer Systeme, die definierte binäre Verbindungen enthalten, welche miteinander eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen geben.

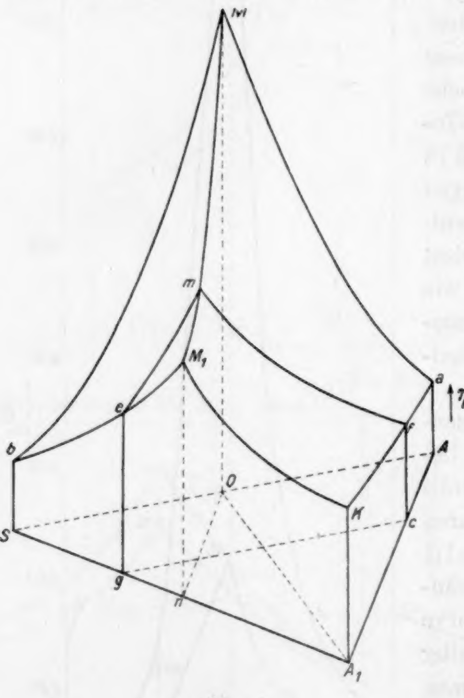


Fig. 8.

auch für alle andern Eigenschaften. Tatsächlich findet man auch, wie der Versuch es lehrt, dieselben Verhältnisse bei singulären Punkten in Diagrammen für den Temperaturkoeffizienten der Viskosität, für das spezifische Gewicht, für die Wärmeeffekte usw. wieder.

Allgemein kann gesagt werden, dass, ungeachtet der Verschiedenheit in der äussern Gestalt der Kurven, der allgemeine Charakter der Diagramme: Zusammensetzung-Eigenschaft für alle Eigenschaften unverändert derselbe bleibt. Fig. 1, 2 und 3 geben typische Fälle solcher Diagramme wieder.

Die singulären Punkte des von uns untersuchten Systems entsprechen sicher der Verbindung Allylphenylthioharnstoff. Das Abscheiden dieses Körpers als selbständige kristallisierte Phase bestätigt einwandfrei den engen Zusammenhang zwischen den singulären oder Daltonschen Punkten der Diagramme für die Eigenschaften und den chemischen Individuen, deren Zusammenhang durch das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen von Dalton bestimmt ist.

Die Hauptresultate der vorstehenden Untersuchung können in folgende Sätze zusammengefasst werden:

1. Die Diagramme für die innere Reibung des binären Systems Anilin—Allylsenföl gehören zum „rationalen" Typus und weisen bei einem molaren Verhältnis der Komponenten gleich 1:1 singuläre oder Daltonsche Punkte auf, welche dem Allylphenylthioharnstoff entsprechen. Dieser Körper kristallisiert beim Abkühlen der flüssigen Gemische unter 98·5° aus.

2. Dem gleichen molaren Verhältnis entspricht ein Temperaturmaximum der Schmelzkurve.

3. Die Zusammensetzung eines binären Systems in den singulären oder Daltonschen Punkten wird durch die beiden Faktoren chemischer Gleichgewichte — Temperatur und Konzentration eines dritten Stoffes — nicht verändert.

4. Der allgemeine Charakter der Diagramme: Zusammensetzung-Eigenschaft ist der gleiche für alle Eigenschaften des Systems.

St. Petersburg, Polytechnisches Institut. Laboratorium für allgemeine Chemie.
1. September 1913.

Über die Messung der Schutzwirkung von Schutzkolloiden.

Von

Dr. Julius Gróh.

(Aus dem chem. Institut der tierärztlichen Hochschule zu Budapest.)

(Eingegangen am 16. 5. 14.)

Die Tatsache, dass Schutzkolloide imstande sind, ein Sol vor fällenden Einwirkungen in gewissen Grenzen zu schützen, wird gegenwärtig so erklärt [1]), dass sich Teilchen des Sols mit Teilchen des Schutzkolloides verbinden, wodurch ein Zusammentreten — Ausfallen — der Solteilchen erschwert wird. Die Schutzwirkung verschiedenartiger Schutzkolloide ist nun sehr verschieden, so dass unter sonst gleichen Bedingungen zur Verhinderung der Ausfällung eines Soles durch ein Koagulationsmittel, sehr verschiedene Mengen von Schutzkolloid nötig sind. Zsigmondy [2]) misst diese Schutzkraft durch Ermittlung der Goldzahl, deren Bestimmung dadurch der Beobachtung zugänglich ist, dass hochrotes Goldsol bei Elektrolytzusatz vor der Koagulation ins Blaue umschlägt. Dieser Farbenumschlag ist jedoch manchmal nicht so scharf, dass eine Beurteilung der Verschiedenheit der Schutzkraft auch innerhalb engerer Grenzen möglich wäre, was jedoch umsoeher wünschenswert wäre, da die sichere Bestimmung der Goldzahl bei der Charakterisierung der Kolloide gute Dienste leisten kann.

Bei Gelegenheit einer andern Arbeit, wo es mir auf die genaue Messung der Schutzwirkung ankam, trachtete ich, ein Verfahren auszuarbeiten, das die Schutzkraft womöglich in einer Zahl auszudrücken gestattet und nebenbei den Beobachter von subjektiver Fehlermöglichkeiten, wie Beurteilung des Farbenumschlages, befreit.

Diesen Anforderungen schien mir die weiter unten beschriebene Methode zu entsprechen, deren Grundgedanke folgender ist. Wenn die Schutzwirkung tatsächlich derartig zustande kommt, dass die Solteilchen vom Schutzkolloid umhüllt werden, so folgt hieraus, dass gleich-

---

[1]) Siehe unter andern: R. Zsigmondy: Kolloidchemie S. 118 (1912).

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie **40**, 697 (1901) u. Zsigmondy: Kolloidchemie, S. 112.

zeitig die katalytische Kraft, mit der ein Metallsol Wasserstoffsuperoxyd zersetzt, bei Gegenwart von Schutzkolloiden stark sinken muss; es kann nämlich vorausgesetzt werden, dass diese Kraft proportional ist der freien Oberfläche des Metallsols[1]).

Da einige Vorversuche diese Auffassungsweise bekräftigten, stellte ich die im folgenden ausführlich beschriebenen Versuche an.

In Betracht dessen, dass sich das Platinsol sehr schnell verändern kann, wurden die zu vergleichenden Versuche immer mit demselben Sole, am selben Tag und unter genau denselben Verhältnissen ausgeführt. Das Platinsol wurde nach Bredig hergestellt, wobei ich besonders darauf Sorgfalt verwandte, dass bei dessen Bereitung und Aufbewahrung kein Schutzkolloid hinein gelange. Vor Beginn des Versuches brachte ich in einen gut regulierbaren Thermostat die nötige Anzahl von Gläsern mit je 100 ccm H_2O_2-Lösung, nach Aufnahme der Temperatur von 25° goss ich das ebenfalls vorgewärmte Gemisch von Platinsol plus Schutzkolloid — im Falle des Blindversuches eine gleiche Menge Wasser — dazu. Gleichzeitig muss ich bemerken, dass vor dieser Vereinigung Platinsol und Schutzkolloid immer genau 10 Minuten aufeinander einwirkten. Aus dem Reaktionsgemisch entnahm ich zeitweise je 10 ccm Proben, die ich in verdünnte Schwefelsäure goss und mit 0·1-norm. $KMnO_4$ titrierte. Ein spezieller Versuch überzeugte mich davon, dass H_2O_2 ohne Platinsol, aber mit Schutzkolloid versetzt, nur äusserst langsam zersetzt wird, und dass die Gegenwart dieser Kolloide die Titration nicht stört.

In folgender Tabelle bedeutet t die Zeit in Minuten, c die molare Konzentration des H_2O_2 pro Liter, k die nach folgender Formel berechnete Geschwindigkeitskonstante:

$$k = \frac{2{\cdot}3026}{t} \log_{10} \frac{c_0}{c}.$$

Da Geschwindigkeitskonstanten mehr oder weniger steigender Art sind, führe ich des leichtern Vergleiches wegen auch die Zeiten für 50% Zersetzung in Minuten an.

Aus folgender Versuchsreihe geht hervor, dass Gelatine die katalytische Kraft, mit der das Platinsol H_2O_2 zu zersetzen vermag, so sehr hemmt, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit bei Gegenwart von 0·1% Gelatine auf ein Zehntel herabsinkt, ja selbst bei 0·001% Gelatine ist die Hemmung noch beträchtlich.

---

[1]) Bredig u. Teletow, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 581 (1906); St. Rusznyák, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 681 (1913).

I. Versuchsreihe.

Gelatinegehalt des Reaktionsgemisches														
0			0·1%			0·05%			0·01%			0·001%		
t	c	k	t	c	k	t	c	k	t	c	k	t	c	k
0	0·0855	—	0	0·0755	—	0	0·0857	—	0	0·0827	—	0	0·0852	—
12	0·0645	0·0185	68	0·0663	0·00191	28	0·0742	0·00513	21	0·0740	0·00529	35	0·0697	0·00573
26	0·0473	0·0228	126	0·0590	0·00196	50	0·0672	0·00489	76	0·0537	0·00570	90	0·0497	0·00599
46	0·0238	0·0278	254	0·0417	0·00234	115	0·0550	0·00386	151	0·0382	0·00509	160	0·0325	0·00602
66	0·0107	0·0315	371	0·0305	0·00244	252	0·0317	0·00394	222	0·0245	0·00549	225	0·0210	0·00620
—	—	—	—	—	—	368	0·0185	0·00417	286	0·0180	0·00532	273	0·0160	0·00607
Zeiten für 50% Zersetzung in Minuten														
30			295			186			138			131		

Bei der Versuchsreihe II suchte ich zu ermitteln, wie sich diese Geschwindigkeiten bei alkalischer Reaktion verhalten; es interessierte mich diese Frage besonders um der in Wasser unlöslichen, dafür aber in verdünnter Lauge löslichen Eiweissstoffe wegen. Die Zeiten für 50% Zersetzung waren bei 0·1-norm. $NaOH$ folgende:

ohne Gelatine	52	Minuten
bei Gegenwart von 0·1% Gelatine	185	„

Es ist hieraus ersichtlich, dass die Schutzwirkung im alkalischen Medium viel geringer ist, denn bei 0·1% Gelatine wird die Zersetzungsgeschwindigkeit bloss um ein Drittel veringert.

In Versuchsreihe III verglich ich verschiedene Schutzkolloide, die nach Zsigmondy (l. c.) in sehr verschiedenem Masse schützen; ihre Goldzahlen sind nämlich folgende:

Gelatine	0·005—0·01
Gummi arabicum	0·15—0·25
Dextrin	6—20

Von diesen Kolloiden bereitete ich ca. 1%ige Lösungen und führte bei verschiedenen Konzentrationen Versuche aus, deren Ergebnisse in den folgenden Tabellen zusammengefasst sind.

Es wäre jedenfalls zweckmässiger gewesen, immer genau gleiche Konzentrationen der Schutzkolloide anzuwenden, doch lösten sich Gummi und insbesondere Dextrin nicht vollständig, weshalb diese Lösungen filtriert wurden, wodurch die Konzentration der Lösungen unbekannt wurde. Nachdem ich jedoch mit frischen Lösungen arbeiten wollte, wurde die Konzentration erst nach den Versuchen bestimmt. Daher kommt es, dass in den Tabellen für die verschiedenen Schutzkolloide verschiedene Konzentrationen eingetragen sind. Da ich jedoch mit jedem

III. Versuchsreihe[1]).

Ohne Schutzkolloid			Gelatingehalt des Reaktionsgemisches											
			0·096 %			0·0096 %			0·00096 %			0·000096 %		
t	*c*	*k*	*t*	*c*	*k*	*t*	*c*	*k*	*t*	*c*	*k*	*t*	*c*	*k*
0	0·1312	—	0	0·1322	—	0	0·1335	—	0	0·1332	—	0	0·1315	—
5	0·1135	0·0290	69	0·1115	0·00246	38	0·1125	0·00449	30	0·1087	0·00677	10	0·1205	0·00869
11	0·0955	0·0288	144	0·0930	0·00244	77	0·0945	0·00448	65	0·0865	0·00665	31	0·0955	0·00899
18	0·0697	0·0352	234	0·0742	0·00247	137	0·0710	0·00460	100	0·0685	0·00665	56	0·0770	0·00953
25	0·0492	0·0392	345	0·0567	0·00245	197	0·0540	0·00460	155	0·0447	0·00701	86	0·0550	0·0101
35	0·0277	0·0444	469	0·0405	0·00252	267	0·0385	0·00465	225	0·0245	0·00750	118	0·0357	0·0110
Zeiten für 50 % Zersetzung in Minuten														
20			260			149			103			71		

Gehalt des Reaktionsgemisches an Gummi arabicum								
0·090 %			0·0090 %			0·00090 %		
t	*c*	*k*	*t*	*c*	*k*	*t*	*c*	*k*
0	0·1310	—	0	0·1277	—	0	0·1310	—
25	0·1052	0·00877	15	0·0985	0·0172	7	0·1080	0·0276
55	0·0820	0·00850	32	0·0732	0·0171	18	0·0763	0·0301
93	0·0600	0·00837	49	0·0505	0·0189	30	0·0395	0·0400
138	0·0422	0·00821	65	0·0370	0·0190	42	0·0227	0·0417
258	0·0155	0·00827	90	0·0195	0·0209	—	—	—
Zeiten für 50 % Zersetzung in Minuten								
83			38			31		

Gehalt des Reaktionsgemisches an Dextrin								
0·159 %			0·0159 %			0·00159 %		
t	*c*	*k*	*t*	*c*	*k*	*t*	*c*	*k*
0	0·1320	—	0	0·1280	—	0	0·1305	—
29	0·1065	0·00739	12	0·1010	0·0198	4	0·1195	0·0220
64	0·0795	0·00792	25	0·0732	0·0224	12	0·0945	0·0269
110	0·0565	0·00769	39	0·0510	0·0231	23	0·0675	0·0286
169	0·0290	0·00895	52	0·0347	0·0251	33	0·0437	0·0332
229	0·0155	0·00930	77	0·0155	0·0274	47	0·0242	0·0359
Zeiten für 50 % Zersetzung in Minuten								
89			31			24		

Kolloid bei verschiedenen Konzentrationen Versuche anstellte, so kann die für eine gewisse Konzentration gültige Reaktionsgeschwindigkeit durch Interpolation leicht berechnet werden.

[1]) Bei dieser Versuchsreihe war das Reaktionsgemisch bis zu 0·0005 Normalität mit Na_2HPO_4 versetzt, um die etwaigen Einflüsse der Aschenbestandteile der angewandten Schutzkolloide ausschalten zu können.

Nach Durchführung dieser Rechnung ergibt sich die Zeit für 50% Zersetzung für gleiche Konzentrationen wie folgt:

	Ohne Schutzkolloid	20 Minuten
0·1%	Gelatine	265 „
	Gummi arabicum	86 „
	Dextrin	66 „
0·01%	Gelatine	150 „
	Gummi arabicum	39 „
	Dextrin	28 „
0·001%	Gelatine	103 „
	Gummi arabicum	21 „
	Dextrin	23 „
0·0001%	Gelatine	71 „

Diese Zahlen betätigen die oben erwähnten Voraussetzungen und zeigen ferner, dass die Schutzkräfte der drei untersuchten Kolloide (bei Betrachtung der halben Zersetzungszeiten) Zsigmondys Goldzahlen annähernd proportional sind. Es kann demnach diese Methode zu allen Zwecken verwendet werden, zu welchen Zsigmondy und andere[1]) die Bestimmung der Goldzahl anwandten, bzw. empfohlen haben. Da jedoch die Zersetzungsgeschwindigkeit des H_2O_2 sehr genau gemessen werden kann, können auch kleine Unterschiede in der Schutzkraft einzelner Kolloide zahlenmässig ausgedrückt werden.

Bei der Ausführung der Versuche war mir Herr Dr. Ö. Hörcher ausserordentlich behilflich, weshalb ich ihm zu grossem Danke verpflichtet bin.

[1]) Zsigmondy: Kolloidchemie.

Ebullioskopisches Verhalten von Lösungsmitteln bei verschiedenen Drucken. II.

Essigsäureanhydrid und Eisessig.

Von

Ernst Beckmann und Otto Liesche.

(Nach gemeinsamen Versuchen mit **Julius von Bosse.**)

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 22. 5. 14.)

In der letzten Abhandlung über das gleiche Thema[1]) wurde gezeigt, wie sich das ebullioskopische Verhalten einiger Lösungsmittel (Benzol, Chloroform, Äthylalkohol) bis zu niedrigen Drucken hinab verfolgen lässt, und wie weit eine theoretische Kontrolle mittels der Dampfspannungskurve, mittels der latenten Verdampfungswärme, sowie mittels der kritischen Daten möglich ist.

Bei den nunmehr mitzuteilenden Versuchen wurden höher siedende Lösungsmittel der gleichen Untersuchungsmethode unterworfen. Hierbei fanden besonders solche Lösungsmittel Berücksichtigung, welche nach den bisherigen Untersuchungen noch Fragen offen gelassen oder grössere Abweichungen zwischen empirich gefundenen Daten und der Theorie gezeigt hatten. Zunächst interessierte das Verhalten von Essigsäureanhydrid und Eisessig.

A. Essigsäureanhydrid.

Über den Associationsgrad des flüssigen Essigsäureanhydrids liegen verschiedene einander widersprechende Angaben vor. Ramsay und Shields[2]) zählen das Essigsäureanhydrid unter den nicht associierten Flüssigkeiten auf, indem sie für den Eötvösschen Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie den normalen Wert 2·13 finden. Dagegen findet Walden[3]) für den Quotienten aus latenter Verdamp-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 23 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 465 (1893).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 267 (1909), Anm.

fungswärme und spezifischer Kohäsion den abnormen Wert 23·1 (statt 17·9) und schliesst daraus auf eine Association des Essigsäureanhydrids. Den Associationsgrad selbst berechnet Walden[1]) aus der Abweichung des Ausdrucks $\frac{Ma^2}{T}$ von dem normalen Wert (1·16) zu $x = 1{\cdot}17$. Schliesslich hat Bingham[2]) aus der Fluidität den Associationsgrad 1·25 berechnet.

Eine Association des Essigsäureanhydrids müsste sich auch darin zeigen, dass die ebullioskopische Konstante verschieden ausfiele, je nachdem sie aus den von der Association im flüssigen Zustand unabhängigen Formeln einerseits oder andererseits nach Trouton, sowie nach der Waldenschen Formel berechnet sind[3]).

In der folgenden Berechnung wurde gesetzt: $M = 102$ (gasförmig); $p = 760$ mm; $\left(\frac{dt}{dp}\right) = 0{\cdot}0445$ (besonders mittels Manostat bestimmt); $T = (273 + 136{\cdot}4) = 409{\cdot}4$; $w = 92{\cdot}6$[4]); spezif. Kohäsion: $a^2 = 4{\cdot}00$.

$$K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right) = 34{\cdot}5 \tag{1}$$

$$K = \frac{RT^2}{100\,w} = 35{\cdot}9 \tag{2}$$

$$K = M.T \frac{1}{479 \log T - 0{\cdot}353\,T} = 37{\cdot}7 \tag{3}$$

$$K = \frac{0{\cdot}0004315\,T^2}{a^2} \cdot \log T = 49{\cdot}0 \tag{4}$$

Die Ermittlung aus den kritischen Grössen ist leider zurzeit unmöglich, da letztere nicht bekannt sind.

Die Abweichung der Trouton-Nernstschen Formel (3) von den beiden ersten ist nicht sehr gross und lässt höchstens auf eine schwache Association schliessen.

Nur die Waldensche Formel ergibt einen abnorm hohen Wert und zeigt sich so als empfindlicheres Kriterium auch für eine schwache Association als die Troutonsche Regel.

Die folgenden Bestimmungen bei verschiedenen Drucken zeigen,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 189 (1909).

[2]) Amer. Chem. Journ. **43**, 306 (1910).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 341 (1914).

[4]) Kurbatoff (nach einem Zitat Waldens), Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 267 (1909).

dass sie sich den aus Formel (1) und (2) für Atmosphärendruck berechneten Werten gut anschliessen.

1. Versuch bei $t = 150^0$ und $p = 1171$ mm
Gelöst: Benzil ($C_{14}H_{10}O_2 = 210$) in 15·69 g Essigsäureanhydrid

g Essigsäureanhydrid	dt	$K = \frac{210.15{\cdot}69.dt}{100\,g}$
0·1211	0·147	40·0
0·2348	0·287	40·3
0·3357	0·391	38·4
0·5180	0·586	37·3
	Mittel	39·0

2. Versuch bei $t = 135^0$ und $p = 699$ mm
Gelöst: Benzil in 19·64 g Essigsäureanhydrid.

g Essigsäureanhydrid	dt	$K = \frac{210.19{\cdot}64.dt}{100\,g}$
0·0939	0·078	34·3
0·2165	0·178	33·9
0·3186	0·259	33·5
0·4467	0·365	33·7
0·5941	0·485	33·7
	Mittel	33·8

3. Versuch bei $t = 115^0$ und $p = 376$ mm
Gelöst: Benzil in 17·06 g Essigsäureanhydrid.

g Essigsäureanhydrid	dt	$K = \frac{210.17{\cdot}06.dt}{100\,g}$
0·1374	0·119	31·0
0·2732	0·234	30·7
0·4064	0·348	30·7
0·5342	0·452	30·3
0·6766	0·575	30·4
	Mittel	30·6

4. Versuch bei $t = 100^0$ und $p = 203$ mm
Gelöst: Benzil in 19·33 g Essigsäureanhydrid.

g Essigsäureanhydrid	dt	$K = \frac{210.19{\cdot}33.dt}{100\,g}$
0·1104	0·073	26·8
0·2153	0·138	26·0
0·3331	0·216	26·3
0·4519	0·295	26·5
0·6214	0·404	26·4
	Mittel	26·4

Zusammenstellung.

Essigsäureanhydrid.

t	p mm	K bestimmt	$w = \frac{RT^2}{100K}$
150°	1171	39·0	91·1
136·4°	**760**	**35·3**	**94·3**
135°	699	33·8	97·8
115°	376	30·6	97·7
100°	203	26·4	104·6

Der Wert für K bei Atmosphärendruck (136·4°) wurde durch Interpolation aus den benachbarten Werten ermittelt.

Die letzte Kolumne enthält die aus der ebullioskopischen Konstante berechnete Verdampfungswärme. Bei Atmosphärendruck folgt daraus gute Übereinstimmung mit dem oben zitierten Wert von Kurbatoff (92·6), wodurch die Bemerkung Waldens[1]) hierüber bestätigt, und der von Berthelot herrührende Wert (66·1) hinfällig wird.

[1]) Loc. cit.

B. Eisessig.

Eisessig ist die typisch anomale Flüssigkeit, welche nicht nur eine Association im flüssigen Zustand, sondern auch eine Association der Dampfmoleküle zeigt.

Für den flüssigen Zustand liegen über den Associationsgrad verschiedene Angaben vor:

Ramsay und Shields[1]) machten zuerst folgende Angaben:

Temperatur	Associationsgrad
16—46°	3·62
46—78°	3·32
78—132°	2·77

Diese Angaben wurden später von Ramsay[2]) in folgender Weise korrigiert:

Temperatur	Associationsgrad
80°	1·92
100°	1·86
120°	1·79
140°	1·72

Walden[3]) findet für den Quotienten aus latenter Verdampfungswärme (97·05) und spezifischer Kohäsion (3·87) statt des normalen Wertes 17·9 den bedeutend höhern 25·08. Aus der Abweichung des Ausdrucks $\frac{Ma^2}{T}$ von dem normalen Wert 1·16 berechnet Walden[4]) den Associationsgrad 1·95.

Bingham[5]) berechnet aus der Fluidität den Associationsgrad 1·73.

Was die Dichte des gesättigten Essigsäuredampfes anbelangt, so haben schon frühere Versuche darauf hingewiesen, dass das Molekulargewicht etwa 97 betragen müsse[6]).

Einen weitern Anhaltspunkt bieten die neuern Bestimmungen von Sidney Young[7]), die sich über ein grösseres Temperaturintervall erstrecken. Aus den von Young angegebenen Dichten der gesättigten Dämpfe berechnet man das Molekulargewicht des Dampfes nach der Formel:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 470 (1893).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 115 (1894).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 266 (1909).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 189 (1909).
[5]) Amer. Chem. Journ. **43**, 306 (1910).
[6]) Vgl. Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl. S. 295.
[7]) Dublin, Proc. **12**, 374 (1910): Landolt-Börnstein, 4. Aufl. S. 154. Tables Annuelles I, p. 78 (1910).

$$M = \frac{d \cdot RT}{p},$$

wobei die Gaskonstante R, weil auf mm Quecksilber und ccm bezogen, den Wert 62373 hat.

Die folgende Tabelle enthält die Berechnung für den hier in Betracht kommenden Bereich:

t^0 (Celsius)	T^0 (abs.)	p	d	M	$x = \frac{M}{60}$
70	343	137·1	0·000673	105·0	1·75
80	353	202·1	0·000959	104·5	1·74
90	363	292·8	0·001338	103·5	1·72
100	373	416·5	0·001833	102·4	1·71
110	383	582·6	0·002468	101·2	1·69
118·5	**391·5**	**730·0**	—	**102·0**	**1·70**
130	403	1040	0·004275	103·3	1·72
140	413	1381	0·005515	102·8	1·71

Für den Siedepunkt bei Atmosphärendruck folgen durch Intrapolation als wahrscheinlichste Werte $M = 102$ und $x = 1·7$. Wie man sieht, beträgt in dem ganzen Intervall von 70 bis 140° die Änderung des Associationsgrades der dampfförmigen Moleküle nur wenige Prozente.

Ein Vergleich mit der obigen Tabelle nach Ramsay zeigt, dass beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck der Associationsgrad der Flüssigkeit und des Dampfes annähernd gleich ist. Nernst[1]) kommt zu demselben Schluss und findet Übereinstimmung mit der Troutonschen Regel, wobei er allerdings das Molekulargewicht der Essigsäure 97 setzt und für die Verdampfungswärme den Wert 90 annimmt. Wenn wir nach Young für das Molekulargewicht den Wert 102 annehmen und für die Verdampfungswärme den von Brown und Marshall und Ramsay[2]) fast übereinstimmend gefundenen Wert $w = 97$, erhalten wir jedoch:

$$\frac{w \cdot M}{T} = 25·3 \text{ statt: } 9·5 \log T - 0·007\, T = 21·9\,.$$

In der folgenden Berechnung der ebullioskopischen Konstanten für Atmosphärendruck wurde gesetzt: $M = 102$; $\left(\frac{dt}{dp}\right) = 0·0422$ (besonders mit dem Manostat bestimmt); $T = (273 + 118·5) = 391·5$; $w = 97$; $\Theta = (273 + 321·6 = 594·6)$; $\pi = 57·1$[3]); spez. Kohäsion $a^2 = 3·87$.

[1]) Theoret. Chemie, 7. Aufl. S. 295.

[2]) Landolt-Börnstein, 4. Aufl. S. 838.

[3]) Kritische Daten nach Young, Landolt-Börnstein, 4. Aufl. 443.

$$K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right) \qquad = 32{\cdot}7 \qquad (1)$$

$$K = \frac{RT^2}{100\,w} \qquad = 31{\cdot}3 \qquad (2)$$

$$K = \frac{0{\cdot}004343 \cdot M \cdot T\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log \frac{\pi}{p}} = 33{\cdot}8 \qquad (3)$$

$$K = M.T \frac{1}{479 \log T - 0{\cdot}353\,T} = 36{\cdot}2 \qquad (4)$$

$$K = \frac{0{\cdot}0004315\,T^2}{a^2} \cdot \log T \qquad = 44{\cdot}3 \qquad (5)$$

Die Übereinstimmung unter den ersten drei Formeln ist befriedigend. Besonders beachtenswert ist, dass Formel 3 nicht erheblicher abweicht. Denn die in der Formel enthaltene Beziehung zu den kritischen Daten musste von vornherein für eine Flüssigkeit, die ihren Associationsgrad mit steigender Temperatur ändert, unsicher erscheinen. Die Gleichung 4 liefert einen höhern Wert, der sich allerdings auf 34·4 reduzieren würde, wenn man mit Nernst das Molekulargewicht zu 97 annimmt. Die Waldensche Formel (5) versagt wieder vollständig, wie beim Essigsäureanhydrid. Hier wird also die Abweichung nicht, wie bei der Troutonschen Regel dadurch weitgehend wieder aufgehoben, dass zufällig der Dampf annähernd denselben Associationsgrad besitzt. Mit gelöster Substanz wurden die folgenden Bestimmungen bei verschiedenen Drucken vorgenommen.

1. Versuch bei $t = 130°$ und $p = 1126$ mm

Gelöst: Diphenylamin in ($C_{12}H_{11}N$ = 169·1) in 21·3 g Eisessig.

Diphenylamin	dt	$K = \frac{169{\cdot}1 \,.\, 21{\cdot}3\, dt}{100\, g}$
0·1742	0·160	33·1
0·2994	0·271	32·6
0·4067	0·366	32·4
0·5634	0·506	32·3
0·7452	0·661	31·9
	Mittel:	32·5

2. Versuch bei $t = 115°$ und $p = 710$ mm

Gelöst: Diphenylamin in 15·02 Eisessig.

Diphenylamin	dt	$K = \frac{169{\cdot}1 \,.\, 15{\cdot}02\, dt}{100\, g}$
0·1555	0·187	30·1
0·3071	0·364	30·1
0·4597	0·544	30·1
0·6365	0·749	29·9
0·8066	0·939	29·6
	Mittel:	30·0

3. Versuch bei $t = 100°$ und $p = 422$ mm.

Gelöst: Diphenylamin in 14·0 g Eisessig.

Diphenylamin	dt	$K = \frac{169·1 . 14·0\, dt}{100\text{ g}}$
0·1534	0·181	27·9
0·3340	0·395	28·0
0·4837	0·564	27·6
0·6422	0·737	27·2
0·8542	0·965	26·7
	Mittel	27·5

4. Versuch bei $t = 80°$ und $p = 197$ mm

Gelöst: Diphenylamin in 15·46 g Eisessig.

Diphenylamin	dt	$K = \frac{169·1 . 15·46\, dt}{100\text{ g}}$
0·1079	0·109	26·4
0·2490	0·249	26·1
0·3839	0·380	25·9
0·5388	0·521	25·3
0·6953	0·658	24·7
	Mittel	24·7

Zusammenstellung.

Eisessig.

t	p mm	K bestimmt	$w = \frac{100\,K}{R\,T^2}$
130°	1126	32·5	99·2
118·5	760	30·7	99·1
115	710	30·0	99·6
100	422	27·5	100·4
80	197	25·7	96·2

Der Wert 30·7 der Konstanten bei Atmosphärendruck ist einer frühern Bestimmung entnommen [1]). Wie schon bei jener Gelegenheit bemerkt, kommt die hieraus berechnete Verdampfungswärme (99·1) den Werten von Brown ($w = 97·05$) und Favre und Silbermann ($w = 101·91$) am nächsten. Mit Änderung des Druckes tritt nur eine geringe Änderung der Verdampfungswärme auf.

Zusammenfassung.

Es wurden die ebullioskopischen Befunde für Essigsäureanhydrid und Eisessig in Beziehung gebracht zu andern Daten, welche über diese Lösungsmittel bekannt sind, besonders zum Associationsgrad.

Das Verhalten des Essigsäureanhydrids weist auf eine nur schwache Association hin. Die Troutonsche Regel ergibt eine nur geringe Abweichung vom Normalwert. Die von Walden angegebene Formel der ebullioskopischen Konstanten liefert jedoch einen wesentlich zu hohen Wert. Die bisher noch nicht veröffentlichte Siedekonstante des Essigsäureanhydrids wurde bei verschiedenen Drucken bestimmt, woraus für Atmosphärendruck der Wert **35·3** folgt. Daraus berechnet sich die latente Verdampfungswärme zu 94·3 in leidlicher Annäherung an den von Kurbatoff (92·6) herstammenden Wert.

---

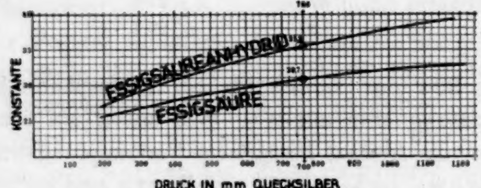
[1]) Zeitschrift f. anorgan. Chemie **74**, 296 (1912).

Auch die Essigsäure zeigt trotz ihrer Anomalie eine ziemlich gute Übereinstimmung der theoretischen Gleichungen mit den empirischen Feststellungen, wieder mit Ausnahme der Waldenschen Formel. Die Übereinstimmung ist dadurch verständlich, dass der Associationsgrad beim Übergang des flüssigen in den gasförmigen Zustand keine grosse Änderung erleidet.

Neuere Dampfdichtemessungen weisen in Übereinstimmung mit den oben mitgeteilten Befunden darauf hin, dass das Molekulargewicht des Essigsäuredampfes bei Atmosphärendruck 102 beträgt entsprechend einem Associationsgrad von 1·7, welcher sich mit Änderung des Druckes nur wenig ändert.

Die früher bei Atmosphärendruck ermittelte ebullioskopische Konstante (30·7) fügt sich den jetzt bei andern Drucken ermittelten Werten gut ein. Als Verdampfungswärme folgt hieraus 99·1.

Einen Überblick über den Verlauf der empirisch gefundenen Konstanten beim Essigsäurehydrid und beim Eisessig gibt folgendes Kurvenbild:



Essigsäureanhydrid und Essigsäure. Änderung der ebullioskopischen Konstante mit dem Druck.

Für Atmosphärendruck ist nochmals ein Vergleich zwischen den empirischen und den berechneten Werten in folgender Tabelle gegeben:

Lösungsmittel	Siedepunkt	Konstante neu bestimmt	Verdampfungswärme $w = \frac{RT^2}{100\,K}$	$K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)$	$K = \frac{0.004343\,MT\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log \frac{\pi}{p}}$	$K = \frac{M \cdot T}{479 \log T - 0.353\,T}$	$K = \frac{0.000\,431\,5\,T^2}{a^2}$ log[illegible]
Essigsäure-anhydrid	136·4	35·3	(94·3)	34·5	—	37·7	49·0
Eisessig	118·5	30·7	(99·1)	32·7	33·8	36·2	44·3

Beim Eisessig ist das Molekulargewicht des Dampfes $M = 102$ entsprechend den obigen Erörterungen angenommen worden, und nicht das der Formel $C_2H_4O_2$ entsprechende Molekulargewicht 60.

Die in der Tabelle verzeichneten Verdampfungswärmen sind aus den empirisch gefundenen Konstanten berechnet worden.

Anmerkung. Allerdings weist die Untersuchung von Drucker und Ullmann [Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 605 (1910)] darauf hin, dass die Messungen der Dampfdichte wegen der Adsorption an der Glaswand des Messgefässes gerade bei Eisessig zu hohe Werte ergeben, um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. Der Fehler lässt sich durch die von den Autoren beschriebene Methode eliminieren. Jedoch sind ihre Messungen nicht weit genug an den Zustand der Sättigung bei Atmosphärendruck herangeführt worden, um für diesen Zustand sichere Schlüsse über die Grösse einer notwendigen Korrektion zu gestatten.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, den 19. Mai 1914.

Über die Molekularattraktion. II.

Von

K. K. Järvinen.

(Eingegangen am 5. 5. 14.)

In einer frühern Abhandlung über die Molekularattraktion[1]) habe ich, von der Annahme ausgehend, dass die Molekeln in erster Annäherung als runde, elastische Kugeln zu betrachten wären, die verschiedenen Potenzen n im Attraktionsgesetz $F = m^2 k / r^n$ geprüft. Aus diesem Gesetz wurden einige Gleichungen hergeleitet, die mit den Tatsachen verglichen wurden. Dabei ergab sich, dass die kleinern Potenzen bis $n = 4$ unmöglich sind. Die Entscheidung zwischen den möglichen Potenzen 5, 6 und 7 wurde nicht endgültig gefällt, weil nur Mittelwerte von fast allen vorhandenen Daten benutzt wurden, welche voneinander so sehr abwichen, dass die Mittelwerte nur grobe Annäherungswerte darstellten und einen sichern Anhaltspunkt nicht gaben. Als wahrscheinlichster Wert wurde $n = 6$ angenommen unter der Voraussetzung, dass die erforderlichen Nebenannahmen und Daten richtig gewählt waren.

In dieser Abhandlung habe ich die Arbeit fortgesetzt, indem ich die Theorie gemäss den Tatsachen weiter entwickelt habe und auch versucht habe, von den vorhandenen Daten (hauptsächlich in Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. 1912, auch Nernst, Theoretische Chemie u. a.) die sichersten auszuwählen. Dabei konnte bei weiterer Behandlung die Annahme von den kugelförmigen Molekeln nicht mehr beibehalten werden, sondern es mussten in zweiter Annäherung die Atome als kugelförmig gedacht werden, und die Molekeln mussten dann als Konfigurationsgebilde, bestehend aus einzelnen Atomen, behandelt werden.

Bevor ich weiter gehe, will ich erst folgendes in bezug auf die erste Abhandlung bemerken. Beim Durchgehen der Rechnungen habe ich gefunden, dass in der Gleichung (28) $K = C - 2{\cdot}52 - C_2 / L . \beta = 1{\cdot}29$ die Konstante 1·29 richtig ist, obgleich bei der Berechnung einige

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 541 (1913).

ungenügend genau bestimmte Reihensummen und Zahlen vorkommen. Die kleinen Fehler heben sich aber gegenseitig auf.

Die Attraktionskonstante war ursprünglich mit $\varkappa$ bezeichnet, aber im Druck wurde sie zu k geändert, dabei wurde jedoch übersehen, dass auch der Abstand der Molekelschichten mit k bezeichnet war, z. B. auf S. 546 Fig. 1 usw. Hoffentlich verursacht das keine Missverständnisse. Auf der S. 570 Zeile 11 und 13 steht vierte und sechste Potenz, soll fünfte und siebente sein. In dieser Abhandlung habe ich auch einige Zeichenänderungen vorgenommen, um bessere Einheitlichkeit und Übersichtlichkeit zu bekommen. Die molare Verdampfungswärme wird mit W bezeichnet und die verschiedenen Verdampfungswärmen mit Index voneinander unterschieden. So z. B. ist W_l die latente, W_i die innere latente, $W_ä$ die äussere molare Verdampfungswärme und W_{as} die Deassociationswärme, die zur Zerteilung der associierten Molekeln verbraucht wird. Also ist $W_l = W_ä + W_i + W_{as}$. Die molare spezifische Wärme wird mit C bezeichnet. C_k ist der Anteil, der zur Vermehrung der kinetischen Energie der Molekeln geht. C_a wird gebraucht zur Überwindung der Molekularattraktion, und C_i ist der innermolekulare Anteil, welcher zur Vermehrung der Rotationsenergie der Molekeln und der Atombewegung in der Molekel verbraucht wird. C_{as} bedeutet den Betrag für die Deassociation. Noch ein W_x und C_x konnte hinzugefügt werden, um etwa unbekannten, z. B. elektrischen Einflüssen Rechnung zu tragen und sie in Erinnerung zu haben, wenn gesetzmässige Unstimmigkeiten in den Ergebnissen auftauchen sollten. Für 1 g Substanz werden die Grössen mit entsprechenden kleinen Buchstaben geschrieben. Also ist $C = C_k + C_a + C_i + C_{as}$. Wenn der Volumausdehnungskoeffizient wie üblich mit α bezeichnet wird, so schreibt sich die Gleichung $C - 2{\cdot}52 - C_2 / L \,.\, \beta = 1{\cdot}29$ im folgenden:

$$C - C_k - C_i / W_i \,.\, \alpha = C_a / W_i \,.\, \alpha = 1{\cdot}29.$$

Diese Gleichung ist unter Annahme einer tetraedrischen Anordnung der Molekeln hergeleitet. Nimmt man eine kubische Anordnung an, so bekam ich durch Berechnung für die Konstante den grössern Wert (40) $K = C_a / W_i \,.\, \alpha = 1{\cdot}38$. Wie zu erwarten, ist es also nicht gleichgültig, welche Anordnung man als richtig annimmt. Aus schon erörterten Gründen wird fortwährend die tetraedrische Anordnung als die der Wirklichkeit am besten entsprechende angenommen.

Erneute Prüfung der Gleichung $C_a / W_i \,.\, \alpha = K$.

Es schien mir anfangs, als könnte die Gleichung nur an einatomigen Stoffen geprüft werden, wo der innermolekulare Anteil der spezifischen

Wärme C_i wahrscheinlich klein, bzw. Null ist. Aber wenn man näher nachdenkt, kann das an beliebigen Stoffen geschehen, wenn man nur die spezifische Wärme im flüssigen Zustand C und als Gas bei konstantem Volumen C_v bei derselben Temperatur kennt. Denn C_v enthält die Energiemenge C_k, die zur Vermehrung der kinetischen Energie der Molekeln geht, und noch den innermolekularen Anteil C_i. Also ist:

$$C_v = C_k + C_i \quad \text{und:} \quad C_a = C - C_k - C_i = C - C_v.$$

Dabei ist, wie meistens als zutreffend angenommen wird, vorausgesetzt, dass C_k und C_i beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand bei derselben Temperatur sich nicht oder nicht erheblich ändern. Bei der Prüfung der Gleichung stösst man aber auf die Schwierigkeit, dass man auf die erforderlichen Daten C_a, W_i und α für einen Stoff bei derselben Temperatur nicht kennt, und muss man vielfach etwas, insbesondere bei C_a, extrapolieren. Es wurden meistens die Mittelwerte aus mehrern Angaben genommen. α bekommt man aus den Tabellen für kubische Ausdehnung nach $\alpha = dv/dt$. Die Verdampfungswärme wurde so berechnet, dass einerseits das Mittel aus den kalorimetrischen Daten und anderseits aus den thermodynamisch[1]) berechneten genommen wurden. Meistens differieren diese nicht viel und wurde vorsichtshalber das Mittel aus diesen Mittelwerten benutzt, damit Willkür nach Möglichkeit vermieden werden könnte.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Stoff	C	C_v	W_i	α	t	K	Mittel
Quecksilber	6·196	2·981	12546	0·000197	360	1·30	
Chlor	16·05	5·85	3956	0·000200	12	1·29	
Brom	17·14	6·75	6900	0·00114	29	1·32	
Stickstoff	12·04	2·98	1287	0·00558	— 202	1·26	1·29
Sauerstoff	11·04	2·98	1659	0·00385	— 195	1·26	
Schwefelkohlenstoff	18·20	8·34	5966	0·00127	30	1·30	
Schwefeldioxyd	20·32	6·80	5430	0·00193	0	1·29	
Wasser	18·24	5·97	8980	0·000785	100	1·74	
Chloroform	28·47	13·24	6630	0·00148	61	1·55	
Äthyläther	40·8	24·5	5924	0·00183	35	1·51	
Benzol	37·2	20·2	6708	0·00153	80	1·66	
Äthylformiat	37·8	16·0	6955	0·00149	33	2·11	1·65
Äthylbromid	24·5	10·6	6220	0·00140	18	1·48	
Äthylalkohol	34·9	14·2	8900	0·00146	78	1·59	

Für weitere Stoffe habe ich keine vollständigen Angaben finden können.

[1]) Siehe auf die S. 437.

Ausgenommen das Wasser, welches sicher anomal ist, geben die ein- bis dreiatomigen Stoffe, welche nur linien- oder flächenförmige Molekeln bilden können, den Mittelwert 1·29. Dagegen geben die mehratomigen Stoffe, bei welchen eine räumliche Anordnung der Atome sicher ist, höhere Werte, im Mittel 1·65. Streng genommen gilt die Gleichung $F = m^2 k / r^5$ also nur für einatomige Stoffe, während man bei mehratomigen annehmen muss, dass das Attraktionszentrum nicht im Mittelpunkt der Molekel liegt, sondern in den Mittelpunkten der einzelnen Atome, denn so bekommt man für die Konstante einen höhern Wert, wie aus folgendem hervorgeht.

Denken wir uns zwei Massenkugeln oder zwei aus mehrern Atomen bestehende kugelförmige Molekeln, so ist ihre Anziehung verschieden, je nachdem ob wir uns das Attraktionszentrum im Mittelpunkt der Molekel oder in denen der einzelnen Atome denken. Ich versuchte, dieses erst für das Gesetz $F = m^2 k / r^5$ an einem einfachen Gebilde von 7 zu einem Oktaeder angeordneten Atomen zu berechnen, und fand bei verschiedenen Lagen, dass die Atomanziehung F_a bei der Berührung ca. drei- bis sechsmal grösser war als die auf dem Molekelmittelpunkt bezogene Anziehung F_m. Wie ich dann auch gesehen habe, hatte Goebel[1]) für das Gesetz $F = m^2 k / r^4$ berechnet, dass die Anziehung zweier Massenkugeln bei der Berührung dreimal so gross ist, als wenn die Masse im Molekelmittelpunkt vereinigt gedacht worden wäre. Für das Gesetz $F = m^2 k / r^5$ wäre dieser Faktor grösser, und ich nahm approximativ erst den abgerundeten Wert $F_a : F_m = 4$ an. Mit diesem Faktor hatte ich dann auch Rechnungen durchgeführt und gute Übereinstimmung gefunden. Um aber einen sichern theoretischen Wert zu bekommen, wandte ich mich an den Atronomen in Pulkova, Dr. Ilmari Bonsdorff, welchem ich hier für das folgende Berechnungsresultat meinen aufrichtigen Dank ausspreche. Nach ihm ist $F_a = (n - 1) F_m$, wo n die Potenz von r bedeutet. Also wäre für die vierte Potenz $F_a = 3 F_m$, wie Goebel gefunden hat, und für das hier angewandte Gesetz $F = m^2 k / r^5$ wäre $F_a = 4 F_m$ genau so, wie ich angenommen hatte. In grösserer Entfernung ist natürlich $F_a = F_m$. Nun gilt es, für dieses Verhalten eine einfache Formel zu finden, mit welcher leicht gerechnet werden kann. Denn hätten wir auch eine genaue Formel, so würde sie wahrscheinlich so kompliziert sein, dass sie die Rechnungen sehr schwierig, wenn nicht unmöglich machen würde. Eine solche Formel glaube ich durch eine einfache Überlegung gefunden zu haben. Die Attraktion ist nämlich in Wirklichkeit so gross, als wenn der Abstand r

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 49, 133 (1904).

um einen Betrag kleiner wäre. Wenn r den jeweiligen Abstand der Molekeln, r_1 den Durchmesser oder kleinsten Abstand derselben bedeutet, und b eine Konstante ist, so gibt die folgende Gleichung eine erforderte viermal grössere Anziehung, wenn b passend gewählt wird:

$$F_a = \frac{m^2 k}{(r - b r_1)^5}. \tag{41}$$

Bei der Berührung soll:

$$\frac{m^2 k}{(r - b r_1)^5} = 4\,\frac{m^2 k}{r^5}$$

sein, woraus man bekommt, weil dann $r = r_1$ ist:

$$\frac{1}{(1 - b)^5} = 4 \quad \text{oder} \quad b = 0{\cdot}2422\ ^{1)}.$$

Das Gesetz würde dann für mehratomige Molekeln lauten:

$$F_a = \frac{m^2 k}{(r - 0{\cdot}242\, r_1)^5}, \tag{42}$$

wo r_1 den kleinsten Abstand der Molekeln und r den jeweiligen Abstand bedeutet. Die durch diese Gleichung dargestellte Kraftkurve hat mit der genauen zwei Punkte $r = r_1$ und $r = \infty$ gemeinsam. Ob sie auch den wirklichen Gang der Attraktion darstellt, ist einstweilen unbekannt. Doch habe ich bei einfachern Gebilden schätzungsweise gefunden, dass sie dies mit genügender Annäherung tut. Genauer bestimmt ist b als eine Funktion von r zu nehmen.

Wenn man die in meiner ersten Abhandlung hergeleiteten Gleichungen dem Obigen entsprechend neu berechnet, bekommt man anstatt der Gleichungen (18) und (27) die neuen:

$$C_a = 4{\cdot}05\,.\,N\,.\,\alpha\,\frac{m^2 k\,.\,r}{(r - b r_1)^5} \tag{43}$$

und:

$$W_i = 3{\cdot}14\,.\,N\cdot\frac{m^2 k}{(r - b r_1)^4}, \tag{44}$$

aus welchen durch Division folgt:

$$K = \frac{C_a}{W_i\,.\,\alpha} = 1{\cdot}29\,\frac{r}{r - b r_1}. \tag{45}$$

Die Konstanten K sind oben für mehratomige Stoffe bei dem Siedepunkt bestimmt. Aus dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände folgt, dass das Volumen beim Siedepunkt für alle Stoffe angenähert ein gleiches Vielfaches von dem Volumen beim absoluten Nullpunkt ist.

---

1) Die Kraft ist hier also so gross, als ob der Abstand der Attraktionszentren um ein Viertel kleiner wäre als der wirkliche Abstand der Molekelzentren.

Für viele Stoffe habe ich dieses berechnet und gefunden, dass das Verhältnis zwischen 1·40 und 1·50 schwankt. Nehmen wir 1·45 an, so ist $r^3 = 1{\cdot}45\, r_1^3$ oder $r = 1{\cdot}132\, r_1$. In die obige Gleichung eingeführt, gibt dies für K den Wert:

$$K = 1{\cdot}29\ \frac{1{\cdot}132\, r_1}{1{\cdot}132\, r_1 - 0{\cdot}242\, r_1} = 1{\cdot}29\,.\,1{\cdot}27 = 1{\cdot}63. \qquad (46)$$

Dieser Wert stimmt mit dem Mittelwert für mehratomige Stoffe, 1·65, überein. Für einatomige Stoffe ist $b = 0$ und $K = 1{\cdot}29$.

Für zweiatomige Stoffe ist der Wert von b natürlich nicht so gross wie für mehratomige, sondern sie müssen in ihrem Verhalten nahe den einatomigen Stoffen stehen. Ich habe versucht, das Verhältnis $F_a : F_m$ angenähert zu berechnen. Man denke sich die Molekel aus zwei kugelförmigen Atomen bestehend und den durch die Rotation dieser Molekel gebildeten Raum als den Molekelraum und berechne die Anziehungskräfte zwischen zwei Molekeln in drei extremen Lagen: erstens wenn die langgestreckten Molekeln parallel sind und dann in den zwei dazu senkrechten Lagen, also in allen Koordinatenlagen, wenn die zweite Molekel in derselben Lage bleibt. Nimmt man das Mittel aus diesen Berechnungen, so bekommt man einen angenäherten Wert $F_a = 1{\cdot}12\, F_m$. Die Potentialrechnung gibt $P_a = 1{\cdot}03\, P_m$. Berechnet man b aus der Gleichung:

$$\frac{1}{(1-b)^5} = 1{\cdot}12\,,$$

so bekommt man $b = 0{\cdot}0223$ und also $K = 1{\cdot}29\,.\,1{\cdot}021 = 1{\cdot}32$. Der Wert ist nur 2 % grösser als derselbe für einatomige Stoffe. Wahrscheinlich nähern sich aber die Molekeln einander beim absoluten Nullpunkt mehr, als oben angenommen wurde, und der obige Wert ist nur eine angenäherte Schätzung. Wären die Molekeln der zweiatomigen Stoffe so gelagert, als wären die Atome ungebunden, so sollte das Verhältnis F_a / F_m nach Schätzung noch kleiner sein.

Es ist also wohl am besten, bis auf weiteres die zwei- und auch dreiatomigen Stoffe als einatomige zu behandeln, weil man genauere Werte für b nicht angeben kann.

Das Verhältnis der Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temperaturen.

Führen wir in die Gleichung $W_i = 3{\cdot}14 \cdot \dfrac{Nm^2k}{(r-br_1)^4}$ die folgenden Werte ein: $m = M/N$, wo M das Molargewicht und N die Anzahl

der Molekeln in einem Mol ist. $r = \left(\frac{V 2^{1/2}}{N}\right)^{1/3}$, wo V das Molarvolumen bedeutet und $2^{1/2}$ davon herrührt, dass die Anordnung der Molekeln tetraedrisch gedacht wird. Würde man nämlich ein Mol tetraedrisch angeordneter Molekeln hexaedrisch umordnen, so würde das Molarvolumen von V zu $2^{1/2}\,V$ wachsen. r_1 ist $\left(\frac{V_0 2^{1/2}}{N}\right)^{1/3}$, wo V_0 das Volumen beim absoluten Nullpunkt ist. Man bekommt:

$$W_i = \frac{3{\cdot}14\,.\,M^2.\,N^{1/3}.\,k}{2^{2/3}\,(V^{1/3} - b\,V_0^{1/3})^4} = \frac{3{\cdot}14\,.\,N^{1/3}.\,M^{2/3}k}{2^{2/3}\left(\frac{1}{s^{1/3}} - b\,\frac{1}{s_0^{1/3}}\right)^4} \qquad (47)$$

Das Verhältnis der Verdampfungswärmen ist also:

$$n = \frac{{}_1W_i}{{}_2W_i} = \left(\frac{V_2^{1/3} - b\,V_0^{1/3}}{V_1^{1/3} - b\,V_0^{1/3}}\right)^4 = \left(\frac{v_2^{1/3} - bv_0^{1/3}}{v_1^{1/3} - bv_0^{1/3}}\right)^4 = \left(\frac{\frac{1}{s_2^{1/3}} - b\,\frac{1}{s_0^{1/3}}}{\frac{1}{s_1^{1/3}} - b\,\frac{1}{s_0^{1/3}}}\right)^4 \qquad (48)$$

wenn s die Dichte und v die Räumigkeit bedeutet:

Für ein- bis dreiatomige Stoffe vereinfacht sich die Gleichung zu $n = s_1^{4/3} : s_2^{4/3}$, weil $b = 0$ ist. Für mehratomige Stoffe, deren Atome so angeordnet sind, dass sie genau eine Kugel füllen, ist $b = 0{\cdot}242$. Jede Abweichung von der Kugelgestalt muss eine Verminderung von b verursachen.

Diese Formel soll jetzt an einigen Stoffen geprüft werden. Leider gibt es brauchbare Angaben nur für wenige mehratomige Stoffe und für einatomige keine. Wenn man versucht, die Verdampfungswärmen thermodynamisch zu berechnen, so merkt man, dass dieselben bei niedrigern Temperaturen unsicher und sogar unmöglich für diesen Zweck werden. So z. B. bekommt man nach den Messungen von Ramsay und Young W_i für Quecksilber bei 360° 13773, bei 195° 14680, bei 145° 14540 und bei 95° 14070. Also beginnt die Verdampfungswärme bei niedrigern Temperaturen wieder abzunehmen, was nicht richtig sein kann, und beruht dieses Verhalten wahrscheinlich auf experimentelle Schwierigkeiten bei niedrigern Temperaturen.

Ich werde im folgenden nur die Formeln für die Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temperaturen in Landolt-Börnstein-Tabellen benutzen, woraus W_i berechnet werden kann. Die äussere Verdampfungswärme $W_ä$ wurde aus der Formel $W_ä = 1{\cdot}985\,T\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$ berechnet[1]).

[1]) Siehe S. 438.

Die Volumina bei verschiedenen Temperaturen wurden nach den Formeln für die kubische Ausdehnung berechnet. Wenn genauere Angaben über das Volumen v_0 beim absoluten Nullpunkt fehlen, wurde es mit genügender Genauigkeit aus dem mittlern Verhältnis $v_s : v_0 = 1{\cdot}45$ berechnet, wo v_s das Volumen beim Siedepunkt bedeutet. Wie man sich überzeugen kann, wirkt ein Fehler von mehrern Prozenten in v_0 praktisch nicht auf das Resultat.

In der folgenden Tabelle 2 bedeuten t_1 und t_2 die Temperaturen, bei denen die Verhältnisse der Verdampfungswärmen W_i berechnet sind. n_1 bedeutet das aus den Angaben in L.-B.-Tabellen berechnete Verhältnis und n_2 das nach der Formel (48) gefundene. Die Buchstaben bedeuten die Autoren: R = Regnault, Gr = Griffiths und Marshall, W = Winkelmann, Y = Ramsay und Young, A = Alt. In einer Kolumne sind die benutzten b-Werte aufgenommen.

Tabelle 2.

Stoff	t_1	t_2	b	n_1		Beobachter	n_2
Benzol	20	50	0·242	1·070	1·066	R	1·066
				1·061		Gr	
	0	80	0·242	1·201		R	1·086
Äthyläther	— 3·7	34·5	0·242	1·059		R	
				1·069	1·089	W	1·111
				1·140		Y	
Schwefelkohlenstoff	0	50	0	1·088	1·088	R	1·085
				1·088		W	
	0	50	0·05	1·088			1·089
Stickstoff	— 205	— 184	0	1·167		A	1·173
Aceton	0	50	0·242	1·073	1·100	R	1·131
				1·126		W	
Chloroform	0	61	0·242	1·123	1·121	R	1·141
				1·118		W	
Tetrachlorkohlenstoff	0	76	0·242	1·149	1·156	R	1·179
				1·162		W	
Sauerstoff	— 201·5	— 183	0	1·175		A	1·103
Wasser	0	100	0	1·129		W	1·058

Die nach meiner Formel berechneten Werte n_2 stimmen genügend gut mit n_1 bei Benzol, Äthyläther, Schwefelkohlenstoff, Stickstoff und Aceton. Bei Wasser und Sauerstoff ist n_2 erheblich kleiner als n_1. Wasser ist auch in vieler Hinsicht ein anomaler Stoff. Es ist in hohem Grade associiert, und zwar bei 0° mehr als bei 100°. Wenn man mit W_{as} die Deassociationswärme bezeichnet, so ist der Rest $W_i - W_{as}$ der Teil, für welchen die Formel hergeleitet ist. W_{as} ist bei 0° grösser als bei 100°

und also wird das Verhältnis. $W_i - W_{as}$ (0°) / $W_i - W_{as}$ (100°) kleiner als 1·129, wie meine Formel fordert. Es ist zu vermuten, dass auch der Sauerstoff associiert ist, wodurch sein Verhalten erklärt würde, denn nach Alt ist seine Verdampfungskurve $W = f(t)$ stark gebogen, während die des Stickstoffs gerade ist, was auf ein verschiedenes Verhalten dieser Stoffe deutet. Auch Ozonbildung deutet in die gleiche Richtung.

Bei Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist umgekehrt n_2 etwas grösser als n_1. Hier ist mit $b = 0·242$ gerechnet worden, obgleich die Molekel nur 5 Atome enthält und also keiner vollkommenen Kugelform entspricht. $b = 0·121$ würde gute Übereinstimmung geben. Doch könnten hier auch andere Ursachen mitspielen z. B. abstossende elektrische Kräfte, wie später zur Erklärung ähnlicher Abweichungen angenommen wird. Auch dürfte nach neuern Untersuchungen insbesondere Tetrachlorkohlenstoff etwas associiert sein, wodurch die Verhältnisse kompliziert werden.

Der Vollständigkeit wegen werden hier auch Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Stickoxydul aufgenommen, damit alle vorhandenen Daten benutzt werden. Die Rechnungen werden aber hier ungenauer und schwieriger, weil die Datenangaben von der Nähe des kritischen Punktes stammen. So z. B. kann die äussere Verdampfungswärme nicht mehr nach der Formel $W_ä = 2\,T$ berechnet werden, sondern nach $W_ä = p\,(v - v')$. Für Kohlensäure bekommt man bei den Temperaturen $-25°$ und $+19·7°$ $n_1 = 2780/1346 = 2·07$ und $n_2 = 1·300^{4/3} = 1·42$. Die Temperatur 19·7° ist schon so nahe dem kritischen Punkt, dass der gesättigte Dampf eine nicht zu vernachlässigende Dichte hat, und die Ausdehnung des Dampfes also noch Wärme erfordert. Meine Formel war ja unter der Voraussetzung hergeleitet, dass die Verdampfungswärme eine vollständige Zerstreuung des Dampfes bedeutet. Wenn man mit W_{ig} die gewöhnlich definierte innere Verdampfungswärme bezeichnet, so ist $W_{ig} = k\,(s^{4/3} - d^{4/3})$, wo s die Dichte der Flüssigkeit, d die des gesättigten Dampfes und k eine Konstante bedeutet, nach dieser Formel bekommt man:

$$n_2 = \frac{1·000^{4/3} - 0·0456^{4/3}}{0·770^{4/3} - 0·2014^{4/3}} = 1·68,$$

was schon besser mit 2·07 übereinstimmt.

Ist dieser Stoff noch associiert, so sollte die Verhältniszahl 2·07 eigentlich noch kleiner sein, und die Übereinstimmung mit der letztgefundenen Zahl 1·68 wäre besser. Für Schwefeldioxyd gilt dasselbe, und man bekommt $n_1 = 1·39$ bei 0° und 60°. n_2 wird 1·19. Der Stoff dürfte associiert sein.

Für Stickoxydul berechnet sich für die Temperaturen -20^0 und $+9^0$ $n_1 = 1{\cdot}22$ und $n_2 = 1{\cdot}27$. Für die Temperaturen -20^0 und $+35^0$, wobei der kritische Punkt nur einige Grade von 35^0 entfernt liegt, berechnet sich $n_1 = 6{\cdot}82$ und nach den Dichteangaben von Villard $n_2 = 4{\cdot}78$. Die Übereinstimmung ist nicht gut, aber genügend, insbesondere wenn der Stoff noch associiert ist, um die Anwendbarkeit der Formel auch nahe dem kritischen Punkt zu zeigen. Hier sind auch die Daten unsicher und differieren bei verschiedenen Forschern sehr. Auch kleinere Differenzen in den Dichten wirken beträchtlich auf das Resultat.

Auch diese Prüfungen mit den Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temperaturen sprechen also für das Attraktionsgesetz $F = m^2 k / (r - b r_1)^5$. Nimmt man also dieses Gesetz als wenigstens annähernd richtig an, so kann man es zur Berechnung der Attraktionskonstante k für verschiedene Stoffe anwenden.

Berechnung der Attraktionskonstante.

Aus der Gleichung (47) bekommt man, wenn für N der nach Nernst (Theor. Chem.) sicherste Wert $0{\cdot}609 \,.\, 10^{24}$ angenommen wird:

$$k = 0{\cdot}5965 \,.\, 10^{-8} \frac{W_i}{M^{2/3}} \left(\frac{1}{s^{1/3}} - b \frac{1}{s_0^{1/3}} \right)^4 \tag{49}$$

Rechnet man W_i in Kalorien und setzt $s_0 / s = n$ so muss mit $4{\cdot}183 \,.\, 10^7$ multipliziert werden, und man bekommt:

$$k = 0{\cdot}250 \frac{W_i}{M^{2/3}} \cdot \frac{1}{s^{4/3}} \left(1 - \frac{b}{n^{1/3}} \right)^4 \tag{50}$$

worin k sich natürlich immer auf absolute Einheiten bezieht. k wird in der Nähe des Siedepunkts berechnet. n kann dann im Mittel gleich $1{\cdot}45$ gesetzt werden, wenn genauere Angaben fehlen. Übrigens wirkt ein Fehler von $+3\%$ in n nur $+1\%$ in k. Ein Fehler von -1% in b und $+1\%$ in W_i wirken $+1\%$ in k.

Als sich bei der ersten Rechnung eine merkwürdige Gesetzmässigkeit der k-Werte ergab, habe ich für mehrere Stoffe dieselben möglichst genau berechnet. Weil die kalorimetrischen Verdampfungswärmen zu sehr differieren, habe ich, um vergleichbare Werte zu bekommen, nur die thermodynamisch berechneten angewendet. Die Angaben der Sättigungsdrucke stammen auch meist von denselben Forschern, insbesondere von Ramsay und Young. Die Verdampfungswärmen sind nach der von Nernst in Theor. Chemie S. 294 angegebenen thermodynamischen Formel für W_i

$$\lambda = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1}{p_2} \cdot \left(1 - \frac{p}{\pi^0} \right)$$

berechnet. Die äussere Verdampfungswärme $W_ä$ wurde aus der Formel

$$W_ä = 1{\cdot}985\, T\left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)$$

berechnet und die innere aus $W_i = W_l - W_ä$. Bei ein- und zweiatomigen Stoffen ist $b = 0$ und bei mehratomigen $b = 0{\cdot}242$ benutzt.

Die Resultate der Berechnungen sind in der untenstehenden Tabelle 3 zusammengestellt. Bei der Berechnung wurde beobachtet, dass die Konstante k desto grösser ist, je kleiner die Dichte beim Siedepunkt ist. In der Tat erwies es sich, dass das Produkt ks von dieser Konstante k und der Dichte s für viele Stoffe nahezu eine Konstante ist. Um dies zu zeigen, sind in der Tabelle auch die Werte von ks berechnet. In der letzten Kolumne sind die Werte von b enthalten, die den konstanten ks-Wert 39·0 geben würden[1]).

Tabelle 3.

Stoff	Temperatur	k	s	ks	b
Quecksilber	+ 360°	3·07	12·74	39·0	—
Argon	— 185·6°	21·4	1·404	30·1	—
Stickstoff	— 196	44·5	0·812	36·1	—
Sauerstoff	— 182·4	31·7	1·143	36·2	—
Wasserstoff	— 253·2	224·0	0·18	40·3	—
Kohlenoxyd	— 190	43·0	0·793	34·3	—
Methan	— 165	86·1	0·415	35·7	0·223
Äthan	— 89	83·6	0·43	37·3	0·230
n-Pentan	+ 35	63·5	0·611	38·8	0·241
n-Hexan	+ 65	62·8	0·617	38·7	0·240
n-Heptan	+ 95	61·2	0·617	37·8	0·234
n-Oktan	+ 125	62·8	0·612	38·4	0·238
di-i-Propyl	+ 55	54·8	0·629	34·5	0·217
di-i-Butyl	+ 105	48·3	0·695	33·5	0·212
Methylacetat	+ 55	43·3	0·887	38·4	0·238
Äthylacetat	+ 75	45·0	0·831	37·4	0·231
Methylbutyrat	+ 105	43·6	0·801	34·9	0·219
Methyl-*i*-butyrat	+ 95	41·9	0·801	33·5	0·212
Äthyläther	+ 35	51·6	0·696	35·9	0·224
Benzol	+ 80	46·8	0·815	38·1	0·236
Hexamethylen	+ 85	52·1	0·701	36·5	0·228
Toluol	+ 110	45·5	0·820	37·3	0·230
o-Xylol	+ 145	50·6	0·758	38·3	0·236
m-Xylol	+ 139	50·1	0·761	38·2	0·236

[1]) Als Beispiel für die Rechnung mag das Folgende dienen: Benzol gibt den k-Wert:

$$k = 0{\cdot}25\,\frac{6808}{78{\cdot}1^{2/3}\,.\,0{\cdot}8145^{4/3}}\cdot\left(1 - \frac{0{\cdot}242}{1{\cdot}45^{1/3}}\right)^4 = 46{\cdot}8$$

beim Siedepunkt 80°.

In dieser Tabelle habe ich vorläufig nur die Stoffe aufgenommen, für welche ich die sichersten Daten gefunden habe. Die Verdampfungswärmen sind alle thermodynamisch berechnet. Auch sind alle Stoffe wahrscheinlich normal, nicht associiert usw., ausser vielleicht der Sauerstoff. Doch differieren die ks-Werte bedeutend, aber die Tendenz zu einem konstanten Wert ist doch unzweideutig. Die Differenzen können auf vielen Ursachen beruhen. So können insbesondere die Verdampfungswärmen noch um einige Prozente unsicher sein. Das gilt insbesondere von den niedrig siedenden Elementen. Der Wasserstoff würde mit dem Wert von Dewar $s = 0{\cdot}07$ gar nicht stimmen. Da habe ich den (Koppschen) Wert 0·18 gebraucht, welcher aus dem Atomvolumen des Wasserstoffs in organischen Verbindungen 5·5 ccm hergeleitet ist, und welchen auch Nernst[1]) als angenähert richtig annimmt. Andernfalls müsste man die Sache so ausdrücken, dass unter s die aus dem Atomvolumen in Verbindungen hergeleitete Dichte verstanden wird, was an andern Stoffen auf die Konstanz von ks kaum einwirkt. Auch sind ja hier die Dichten der andern organischen Stoffe mit den Koppschen Werten der Atomvolumina in Übereinstimmung und daraus berechenbar.

Dann ist auch immer für b der Wert 0·242 angewandt, obgleich der Wert auch theoretisch kleiner sein sollte, weil die meisten Stoffe die Forderung einer vollkommenen Kugelform nicht erfüllen durften. Die in der letzten Kolumne eingeführten b-Werte zeigen, dass eine kleine Änderung dieser Werte einen konstanten Wert $ks = 39$ geben würde. Auch sind die n-Werte nicht exakt. Für ein Gesetz $ks =$ konstant spricht sehr der Befund, dass Stoffe, für welche die k-Werte sehr ungleich sind, dennoch fast denselben ks-Wert geben, z. B. für Quecksilber ist $k = 3{\cdot}07$ und $ks = 39{\cdot}0$, für Wasserstoff $k = 224$ und $ks = 40{\cdot}3$, für die organischen Verbindungen variiert k von 42 bis 86 und ks von 33·5 bis 38·8.

Von der obigen Tabelle sind absichtlich alle associierten und anomalen Stoffe fortgelassen, und auch die, welche keinen konstanten ks-Wert geben, um sie getrennt zu behandeln und leichter einen Erklärungsversuch für ihr abweichendes Verhalten machen zu können. Auch sind die Resultate der Berechnungen viel unsicherer, weil es sichere Daten für dieselben oft nicht gibt. Aber ich habe sie doch der Vollständigkeit wegen aufgenommen, um an möglichst verschiedenartigen Stoffen die Sache prüfen zu können. In nachstehender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt. Für ein- bis vieratomige Stoffe wurde die Formel $k = 0{\cdot}25\, W_i / M^{2/3} . s^{4/3}$ angewandt und für mehratomige die Gleichung

[1]) Theoretische Chemie, S. 331.

Tabelle 4.

Stoff	Temperatur	k	s	ks
1. Chlor	— 36·8°	38·5	1·56	60·1
Brom	+ 55·4	13·5	2·94	39·7
Jod	+ 185	10·2	3·71	37·8
Fluorwasserstoff	+ 19·4	371	0·691	256
Chlorwasserstoff	— 83	59·3	1·19	70·5
Bromwasserstoff	— 68	17·0	2·16	36·7
Jodwasserstoff	— 37	9·71	2·80	27·2
Methan	— 165	86·1	0·415	35·7
Monochlormethan	— 24	32·2	0·992	32·0
Dichlormethan	+ 42	20·3	1·29	26·2
Trichlormethan	+ 61	16·0	1·40	22·4
Tetrachlormethan	+ 76	13·9	1·45	20·2
Äthan	— 89	83·6	0·43	37·3
Äthylchlorid	+ 15	35·3	0·920	32·5
Äthylenchlorid	+ 84	23·6	1·16	27·4
Äthylidenchlorid	+ 60	23·1	1·12	25·9
Äthylbromid	+ 38	15·9	1·42	22·6
Äthylenbromid	+ 132	9·5	1·86	17·6
Methyljodid	+ 42	7·2	2·21	15·9
Äthyljodid	+ 72	9·9	1·81	17·9
Benzol	+ 80	46·8	0·815	38·1
Fluorbenzol	+ 85	34·4	0·943	32·4
Chlorbenzol	+ 132	31·7	0·981	31·1
Brombenzol	+ 155	18·2	1·31	23·8
Jodbenzol	+ 190	13·0	1·56	20·3
2. Äthylalkohol	+ 78	102	0·737	75·1
Anilin	+ 178	54·0	0·882	47·6
Heptylsäure	+ 221	73·0	0·753	55·0
Schwefel	+ 316	200	1·5	300
3. Wasser	+ 100	312	0·96	300
Schwefelwasserstoff	— 62	106	0·96	102
Schwefeldioxyd	— 10	54·0	1·46	78·8
Schwefelkohlenstoff	+ 46	62·0	1·22	75·6
4. Bortrichlorid	+ 10	36·7	1·35	49·5
Phosphortrichlorid	+ 76	35·4	1·47	52·1
5. Stannichlorid	+ 114	6·7	2·0	13·4
Siliciumchlorid	+ 57	11·2	1·41	15·8
6. Chlorsulfonsäure	+ 158	28·1	1·45	41·8
Salpetersäure	+ 86	41·9	1·40	58·7

$k = 0{\cdot}0955\, W_i / M^{2/3} s^{4/3}$, welche aus der obigen Formel (50) durch Einsetzen von $n = 1{\cdot}45$ und $b = 0$, bzw. $0{\cdot}242$ erhalten wurden.

Für diese Stoffe in der Tabelle 4 ist ks gar nicht konstant, sondern variiert stark, nämlich von 13·4 bis 300, und es kann hier also von einem entsprechenden Gesetz in früherer Form nicht gesprochen werden. Doch können einige Abweichungen gut mittels schon bekannter Tatsachen erklärt werden. So z. B. geben die associierten Stoffe wie Wasser, Alkohol, Heptylsäure und Schwefel viel zu hohe Werte. Das erklärt sich dadurch, dass, weil k proportional der Verdampfungswärme W_i ist, und diese hier auch die beträchtliche Deassociationswärme enthält, ks zu gross gefunden werden muss. Dieses würde voraussetzen, dass auch alle übrigen Stoffe, welche zu hohe Werte geben, associiert sind, und das wird z. B. von Chlor und Schwefeldioxyd vermutet. In besonders hohem Grade wäre Fluorwasserstoff associiert, weil $ks = 256$ ist, ausserdem noch Chlorwasserstoff, Anilin, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Das könnte auch mit Salpetersäure und Chlorsulfonsäure der Fall sein. Salpetersäure zersetzt sich ausserdem beim Verdampfen, was die Abweichung erklären kann. Zu den drei- und vieratomigen Stoffen ist auch zu bemerken, dass sie hier als einatomige berechnet sind, also mit $b = 0$. Aber wahrscheinlich dürfte b grösser sein, wodurch die ks-Werte viel niedriger werden würden, z. B. für Bor- und Phosphortrichlorid. Diese würden mit $b = 0{\cdot}242$ den Wert $ks =$ ca. 20 geben, was mit den Werten von Tri- und Tetrachlormethan übereinstimmt.

Was die niedrigen Werte der Halogenverbindungen betrifft, so müssen sie durch andere Ursachen erklärt werden. Eine Möglichkeit wäre die, dass hierbei abstossende, z. B. elektrische Kräfte wirken. Denn wenn jedes Halogenatom eine Ladung Elektrizität zuführt, so würde das eine ähnliche Verminderung hervorrufen. Eine zweite Möglichkeit wäre die, dass $k/v =$ konstant streng nur für ein theoretisches Volumen gilt, welches bei vielen Stoffen dem experimentellen proportional ist, dass aber bei andern dieses kleinste Volumen experimentell nicht erreicht worden ist, wie z. B. beim Sauerstoff. Sein Atomvolumen im flüssigen Zustand ist 14·3, während es in Verbindungen bis 12·2 und sogar 7·8 herabgeht. Nimmt man so für das Atomvolumen von Chlor den Wert 11 an, anstatt den experimentellen 22·8, so bekommt man für alle organischen Chlorderivate normale Werte (ca. 36). Mit halbem Volumen geben auch die Brom- und Jodderivate bessere Werte (ca. 26). Hier können doch auch die grossen Halogenatome die Molekeln unsymmetrisch machen, wodurch b kleiner und ks grösser zu berechnen wäre. Diese Annahmen können auch kombiniert werden.

Wenn man auf diese oder eine andere Weise die Abweichungen

erklären könnte, so wäre das Produkt ks aus der Attraktionskonstante k und der Dichte beim Siedepunkt s eine allgemeine Konstante für alle Stoffe. Beschränkt gilt dies nur von den in der ersten Tabelle 3 zusammengestellten und ähnlichen Stoffen. Also wäre auch $ks_0 = k/v_0 = k_v$ eine Konstante, wenn v_0 das kleinste Volumen eines Grammes bedeutet. Die Attraktionskonstante bezogen auf die Volumeinheit wäre also für alle Stoffe gleich gross, was auf einen gemeinsamen Bestandteil der Elemente deuten würde. Die Masse oder Schwere wären davon in der Hauptsache unabhängig und könnten von einem andern Bestandteil herrühren, so wie die elektrischen Eigenschaften von atomistischen Elektronen abhängig gedacht werden. Eine empirische Formel der Elemente würde also z. B. $V_m M_n E_l$ lauten, wo V das Volumurelement, M das Massenurelement und E Elektron bedeutet. Sowie dem Elektron eine kleine Masse zugeschrieben wird, könnten die Eigenschaften von V und M auch kombiniert sein, wodurch die Verhältnisse verwickelter werden. Die getrennte Bedeutung des Atomvolumens geht auch aus dem periodischen System der Elemente hervor. Die Eigenschaften sind da vielfach vom Volumen abhängig, z. B. steigt die Schmelztemperatur mit abnehmendem Atomvolumen.

Die Wirkung der Gravitation.

Natürlicherweise muss die allgemeine Gravitation auch zwischen den Atomen wirken. Ihre Attraktionskonstante ist aber nur $6{\cdot}66 \,.\, 10^{-8}$ in absolutem Massystem, also ca. 10^8- bis 10^7-mal kleiner als die der Molekularattraktion, woraus schon hervorgeht, dass ihre Einwirkung z. B. auf die Verdampfungswärme klein sein muss. Nach dem Gravitationsgesetz $F = m^2 k/r^2$ würde sich die Verdampfungswärme zu:

$$W_{gr} = N \,.\, \pi \,.\, 2\sqrt{2}\, n(n+1)\, m^2 k/2r \text{ [1]}$$

berechnen, wo $8n^3$ die Anzahl der Molekeln in der zu verdampfenden Masse ist. W_{gr} ist, wie man sieht, sehr von der Grösse der zu verdampfenden Menge abhängig. Um sie für ein Mol zu berechnen, führen wir die folgenden Werte ein. $m = M/N$ ist das Gewicht einer Molekel, und $r = (V 2^{1/2}/N)^{1/3}$ der Abstand derselben. Für ein Mol ist $N = 8n^3 = 0{\cdot}609 \,.\, 10^{24}$ oder $n = N^{1/3}/2$. Also wird der aus der Gravitation herrührende Teil der Verdampfungswärme:

$$W_{gr} = N \cdot \frac{2\sqrt{2}\pi \,.\, N^{2/3}}{2 \,.\, 4} \cdot \frac{M^2}{N^2} \cdot \frac{N^{1/3} \,.\, 6{\cdot}66 \,.\, 10^{-8}}{V^{1/3} \,.\, 2^{1/6} \,.\, 4{\cdot}18 \,.\, 10^7} = 1{\cdot}6 \,.\, 10^{-15} M^2/V^{1/3} \text{ kal.}$$

[1]) Siehe die erste Abhandlung S. 543 Formel (2).

Nach der Molekularattraktion berechnet sich (siehe weiter unten):

$$W_i = 380 . M/V^{1/3},$$

was wenigstens 10^{14} mal grösser ist. Für sehr grosse Mengen würde W_{gr} doch einen sehr grossen Betrag bekommen. Übrigens ist aber die Formel für W_{gr} insbesondere für grössere Mengen nicht anwendbar, denn sie setzt voraus, dass die Molekeln bis zu unendlicher Entfernung entfernt werden, was beim Verdampfen nicht geschieht. Im Gegensatz ist ja die Distanz, bis zu welcher die Dampfmolekeln von der Flüssigkeitsoberfläche entfernt werden, im Vergleich zu einer grossen Menge sehr klein. Auch kann die zum weitern Entfernen gebrauchte Energie nicht mehr von der Flüssigkeit stammen und also nicht ihre Temperatur beeinflussen. Immerhin ist dies Verhalten merkwürdig.

Eine Formel. Wenn man in die Attraktionsformel in der einfachen Gestalt $F = m^2 k / r^5$ den obigen Wert $k = k_v . v$ einführt, so bekommt man $F = m^2 v . k_v / r^5$. Hier ist $v = V/M$, $r^3 = V\sqrt{2}/N$ und $m = M/N$, woraus folgt $v = r^3/m\sqrt{2}$. Führt man dies in die Formel ein, so bekommt man:

$$F = m^2 . r^3 k_v / r^5 . m . \sqrt{2} = m k_v / r^2 \sqrt{2} .$$

Diese Formel ist der Gestalt nach sehr eigentümlich, sie ist auch keine eigentliche allgemeingültige Formel, denn sie gilt z. B. nur für zwei gleichgrosse Massen m und nur beim Siedepunkt, denn nur da ist k konstant, ca. 36. Wenn ich mich nicht irre, hat J. E. Mills eine gleichartige Formel als Ausgangspunkt für seine Rechnungen genommen[1]).

Eine einfache Grenzgleichung für die Verdampfungswärme.

Mittels derselben Formel, womit die k-Werte berechnet wurden, lässt sich umgekehrt W_i berechnen. Die Formel (50) schreibt sich dann, wenn man für ks den mittlern Wert 36·3 einführt, und für $b = 0{\cdot}242$ und $n = 1{\cdot}45$ setzt:

$$W_i = 380 M^{2/3} \cdot s^{1/3} = 380 M / V^{1/3}, \tag{51}$$

und die Verdampfungswärme eines Grammes ist:

$$w_i = 380 / V^{1/3} . \tag{52}$$

w_i hängt also für beliebige Stoffe nur vom Molarvolumen oder der Entfernung zweier Molekeln $r = 2^{1/6} . V^{1/3} / N^{1/3}$ ab. Diese Formel gilt aber nur für mehratomige Stoffe und nur beim Siedepunkt, wenn der Stoff in jeder Hinsicht normal ist, also für ähnliche Stoffe wie die in der Tabelle 3 zusammengestellten. Diese Formel kann also nicht zum Aus-

[1]) Chem. Zentralbl.

gangspunkt bei der Berechnung der Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temperaturen benutzt werden. Übrigens ist sie nur eine grobe Annäherung. Die Formel hat auch J. E. Mills[1]) gefunden, geprüft und auch angenähert richtig gefunden.

Man kann noch einen Schritt weiter gehen und das Molarvolumen beim Siedepunkt nach der Koppschen Regel berechnen. So bekommt man:

$$W_i = \frac{380\,M}{11{\cdot}0\,|C| + 12{\cdot}2\,|O_{11}| + 7{\cdot}8\,|O_1| + 5{\cdot}5\,|H|}, \tag{53}$$

wo z. B. $|O_{11}|$ die Anzahl der an einem Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Sauerstoffatome bedeutet. Die Formel ist dadurch merkwürdig, dass man nur die Formel einer organischen Verbindung zu wissen braucht, um daraus die Verdampfungswärme beim Siedepunkt angenähert berechnen zu können.

Nach dieser Formel bekommt man natürlicherweise für die in der Tabelle 3 zusammengestellten Stoffe die Verdampfungswärme ungefähr mit derselben Genauigkeit, wie die k-Werte mit 36·3 übereinstimmen. Nachstehend in der Tabelle 5 sind noch einige neue Stoffe nach der Formel:

$$W_l = 380\,M/V^{1/3} + 1{\cdot}94\,(273 + t)$$

beim Siedepunkt berechnet worden, wo V nach Kopp berechnet worden ist.

Tabelle 5.

Stoff	W_l gef.	Mittel	W_l ber.
Ameisensäureäthylester	6980[2]) 7170[3])	7075	7000
Ameisensäuremethylester	6610[2]) 6860[3])	6735	6360
Propylformiat	—	7820[2])[3])	7770
Isopentan	5880[2])	—	6170
Amyläther	11000[4])	—	10500
Äthyläther	—	6640[5])	6560
Hexan	—	6820[5])	6930
Benzol	—	7300[5])	7190

Die associierten Stoffe, z. B. Äthylalkohol, geben, wie zu erwarten,

---

[1]) Chem. Zentralbl. (1908), I, 1019.

[2]) Marshall u. Ramsay.

[3]) S. Young.

[4]) Favre u. Silbermann.

[5]) Mittel aus vielen Bestimmungen.

zu niedrige Resultate. Äthylalkohol gibt nämlich 5200, und der gefundene Wert ist ca. 9500. Die Deassociationswärme wäre also beträchtlich und ca. 4000 kal. Diese obige Formel hat übrigens wohl wenig praktische Bedeutung, weil zu ungefährlich.

Berechnung der Verdampfungswärme nach der genauen Formel.

Ich will jetzt den Versuch machen, die Verdampfungswärme des Benzols nahe dem kritischen Punkt zu berechnen. Wenn man mit W_i' die Wärmemenge bezeichnet, die noch zur Zerstreuung des gesättigten Dampfes erforderlich ist, so ist die gewöhnlich definierte Verdampfungswärme (aus der Gleichung (47) hergeleitet):

$$W_{ig} = W_i - W_i' = 4{\cdot}00 M^{2/3} . k \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{s^{1/3}} - b\frac{1}{s_0^{1/3}}\right)^4} - \frac{1}{\left(\frac{1}{d^{1/3}} - b\frac{1}{s_0^{1/3}}\right)^4} \right], \quad (54)$$

wo s die Dichte der Flüssigkeit, s_0 dieselbe bei $0^0 A$ und d die Dichte des Dampfes bedeutet. Bei 260°, also nahe dem kritischen Punkt 289° ist nach Young $s = 0{\cdot}5328$, $d = 0{\cdot}1034$, $s_0 = 1{\cdot}214$. Für k wird der Wert 46·8 aus der Tabelle 3 genommen, und b wird gleich 0·242 gesetzt:

$$W_{ig} = 4{\cdot}00 . 78{\cdot}05^{2/3} . 46{\cdot}8 (0{\cdot}9736 - 0{\cdot}0762) = 3068 \text{ kal.}$$

Nach der Gleichung von Clausius-Clapeyron bekommt man:

$$W_l = T\frac{dp}{dT}(V - V') = 3176,$$

wobei nach Young $dp/dt = 333{\cdot}1$ mm, $V = 696{\cdot}8$ und $V' = 135{\cdot}2$ ist.

Die äussere Verdampfungswärme berechnet sich zu $W_ä = p(V - V') = 454$, und also ist $W_{ig} = 2722$. Dieser Wert ist um 11% kleiner als der nach meiner Formel berechnete. Bei 200° bekommt man ungefähr das gleiche Verhältnis. Die Übereinstimmung könnte genügen, aber ich habe gefunden, dass der nach der Formel von Clausius-Clapeyron thermodynamisch berechnete Wert wahrscheinlich zu niedrig ist. Die integrierte Formel kann hier nicht gebraucht werden, weil sie bei hohen Temperaturen unsicher wird. Berechnet man zum Vergleich die Verdampfungswärme bei 80° nach der Formel von Clausius-Clapeyron, so bekommt man $W_i = 6251$. Aber nach der integrierten Formel (siehe auf S. 437) erhält man den um 9% höhern Wert $W_i = 6793$. Der letztere Wert ist augenscheinlich richtiger, weil er sehr gut mit den kalorimetrischen Werten stimmt. z. B. nach S. Young ist $W_l = 7450$ und hier $W_l = 6793 + 689 = 7482$, nach Clausius-Clapeyron aber ist $W_l = 6251 + 631 = 6882$, mit welchem kein kalorimetrischer Wert

stimmt. Diese schwanken nämlich von 7250 bis 7450. Der Fehler könnte also in der Bestimmung von $V = M/d = 78{\cdot}05/0{\cdot}002732$, also in der Dichte des Dampfes 0·002732 liegen. In der Tat berechnet sich die theoretische Dampfdichte zu 0·00247, was 11% kleiner ist und eine gute Übereinstimmung geben würde. Es ist aber entschieden richtiger, weil es sich hier um Vergleich von W_{ig}-Werte handelt, auch k mittels der nach der Formel von Clausius-Clapeyron für 80° erhaltenen $W_i = 6251$ zu berechnen. Man bekommt so $k = 43{\cdot}0$ und daraus für 260° $W_{ig} = 2818$. Also ist n = ber./gef. = 28·18/2722 = 1·035. Auf gleiche Weise bekommt man:

Stoff	Temp.	Krit. Temp.	W_{ig} ber.	W_{ig} gef.	n
Methylbutyrat	260°	281°	3070	3183	0·965
n-Pentan	170	197	2739	2577	1·063
n-Oktan	270	296	3498	3508	0·997
Äthyläther	170	194	2668	2513	1·061

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Einige einfache chemische Reaktionen.

Es ist natürlich, dass, wenn die Molekeln einander durch die in den Atomen befindlichen Kräfte anziehen, auch die Atome in einer Molekel gegenseitig dasselbe tun. Ob hierbei auch andere Kräfte wirken, ist bis auf weiteres unbekannt. Aber wenn keine andern Kräfte existieren würden, so müssten, damit ein stärkerer Verband zustande kommt, die Atome im Molekelverband sich näher nähern können, so z. B. dass die Atome nicht rund sind, sondern flache Begrenzungen besitzen, an denen die Attraktion kräftiger wirkt, weil der Abstand kleiner wird, wenn die Atome einander an diesen Flächen berühren. Ich werde nachstehend versuchen, den Abstand zu berechnen, bis zu welchem die Atome z. B. im Jodmolekül einander nähern müssen, damit die Dissociationswärme sich durch die Molekularattraktion allein berechnen lässt.

Das Atomvolumen des Jods ist beim Siedepunkt $127/3{\cdot}71 = 34{\cdot}3$ ccm und beim absoluten Nullpunkt ca. $34{\cdot}3/1{\cdot}5 = 22{\cdot}9$. Nimmt man die angenommene tetraedrische Anordnung in Betracht und für die Anzahl der Molekel in einem Mol den Wert $N = 0{\cdot}609 \,.\, 10^{24}$, so ist der Durchmesser:

$$a = \left(\frac{22{\cdot}9 \,.\, \sqrt{2}}{0{\cdot}609 \,.\, 10^{24}}\right)^{1/3} = 3{\cdot}76 \,.\, 10^{-8}\ \text{cm}.$$

Das Potential eines Jodatoms ist in bezug auf ein zweites $P = m^2 k/4r^4$ und die Dissociationswärme von einem Mol also $W_d = N.P = N.m^2 k/4r^2$.

k ist nach der Tabelle 4 gleich 10·2, $m = 127 / N$ und $W_a = 28500$ kal. r kann also aus dem Folgenden berechnet werden:

$$28500 . 4{\cdot}183 . 10^7 = N . 127^2 . 10{\cdot}2 / N^2 4 r^4,$$

$$r = 1{\cdot}54 . 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Dieser Wert ist noch nicht die Hälfte von dem vorigen a-Wert. Wenn man also nur die allgemeine Atomattraktion als die Ursache zur Bildung des Jodmoleküls annimmt, so müssten die Jodatome näher als die Hälfte ihres Abstandes oder scheinbaren Durchmessers beim 0° A. nähern können, was nicht unmöglich scheint. Ebenso gut kann man aber noch andere Kräfte als dabei wirkend annehmen. a braucht auch nicht der wirkliche Durchmesser der Atome zu sein.

Für Stickstofftetroxyd bekommt man, auf gleiche Weise berechnet, $a = 4{\cdot}17 . 10^{-8}$ und $r = 1{\cdot}44 . 10^{-8}$, und für Essigsäure, die zu Doppelmolekeln associiert ist, $a = 5{\cdot}30 . 10^{-8}$ und $r = 1{\cdot}65 . 10^{-8}$, also ungefähr $a = 3r$.

(Bemerkungen. Als Erklärung dazu, dass die associierten Stoffe der Gleichung $C_a / W_i . a = K$ ziemlich gut zu folgen scheinen, während die Daten mit der Gleichung für die Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temperaturen schlechter stimmen, und die Berechnung der Attraktionskonstante an associierten Stoffen zu einem viel zu hohen Wert für ks führen, kann folgendes dienen. In der ersten Gleichung werden C_a und W_i gleichzeitig durch die Association erhöht. Obgleich es nicht gesagt ist, dass dies im gleichen Verhältnis geschieht, so wirkt es doch im gleichen Sinne, und K kann nicht allzu viel variieren. Auch scheint es natürlich, dass der Ausdehnungskoeffizient bei associierten Stoffen verschieden von demselben nicht-associierter Stoffe ist, denn die Teilung einer associierten Molekel in zwei muss ja das Volumen auch beeinflussen. In der Prüfung der Gleichung für die Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temperaturen kommt auch nicht der ganze Betrag der Deassociationswärme zur Geltung, sondern nur das Verhältnis $W_i - W_{as} / W_i' - W_{as}'$. Bei der Berechnung von ks kommen keine Verhältnisse in Betracht, sondern der ganze Betrag der Deassociationswärme müsste bekannt sein, um exakte Resultate zu bekommen. — Umgekehrt kann auch die Deassociationswärme aus meinen Formeln berechnet werden. Z. B. für Äthylalkohol wäre sie ca. 4000 kal., wie im vorigen berechnet worden ist.)

Binnendruck.

Wenn a die Anzahl der Molekeln pro qcm ist, so ist der Binnendruck im Innern einer Flüssigkeit $P = a . F_r$, wenn F_r die Anziehung ist, mit welcher eine senkrechte Reihe von Molekeln von einer Masse angezogen wird. Nach der umgeformten Gleichung (16) in der ersten Abhandlung ist $F_r = 4{\cdot}96\, m^2 k \,/\, (r - br_1)^5$ und nach der Gleichung (27) ist $W_i = 3{\cdot}14\, N . m^2 k \,/\, (r - br_1)^4 . a$ kann wenigstens angenähert gleich $(N/V)^{2/3}$ gesetzt werden und $r = (V\sqrt{2} \,/\, N)^{1/3}$. Aus diesen Gleichungen bekommt man $P = 1{\cdot}41 \cdot \frac{r}{r - br_1} \cdot \frac{W_i}{V}$. Für einatomige Stoffe ist also $P = 1{\cdot}41 . W_i / V$ und für mehratomige $P = 1{\cdot}79\, W_i / V$. Nach einer angenäherten Rechnung in Ostwalds Grundriss der allgemeinen Chemie S. 92 ist $P = W_i / 2\,V$, was $^1/_3$ bis $^1/_4$ vom obigen ausmacht. Für Äther berechnet sich in absoluten Einheiten $P = 1{\cdot}79\,(26{\cdot}6 - 2{\cdot}5) . 10^{10} / 107{\cdot}4 = 40.10^8$ Dynen pro qcm oder 4000 Atmosphären, während man nach Ostwald 1284 Atm. bekommt. Benzol gibt 5100 Atm. Die Zugfestigkeit starrer Körper, z. B. der Metalle, rührt wohl von der Molekularattraktion oder Binnendruck her und kann also gewissermassen mit den vorigen Zahlen verglichen werden. Die Zugfestigkeit des Eisens ist von 4000 bis 8000 kg pro qcm (= Atm.) und ist von derselben Grössenordnung wie die vorigen Zahlen. Die Berechnung des Binnendrucks von Eisen ist nur mit grober Annäherung schätzbar. Die Verdampfungswärme könnte aus der obigen Gleichung $W_i = 3{\cdot}14 . N . m^2 k / r^4$ oder der daraus hergeleiteten Gleichung (47) $W_i = \frac{3{\cdot}14 . M^2 N^{1/3} . k}{2^{2/3}\; V^{4/3}}$ berechnet werden. Nimmt man $ks = 39$ an und die Dichte beim Siedepunkt $s =$ ca. 6, so ist $k = 6{\cdot}5$. b ist gleich Null, $M = 56$, $N = 0{\cdot}609.10^{24}$ und $V = 56 / 7 = 7{\cdot}9$ ccm. Man bekommt $W_i = 2{\cdot}18.10^{11}$ Erg $= 5200$ kal. und also $P = 1{\cdot}41\, W_i / V = 4{\cdot}3.10^{10}$ Dyn/qcm $= 43000$ Atm., wo V bei gewöhnlicher Temperatur gleich 7·1 ist. Der Binnendruck sollte also ca. fünf- bis elfmal grösser sein als die Zugfestigkeit. Die Differenz hier könnte auf die Ungenauigkeit der Rechnung oder darauf zurückgeführt werden, dass die Molekeln gegeneinander verschiebbar sind, wie in einer zähen Flüssigkeit, so dass der ganze Binnendruck sich nicht in Zugfestigkeit äussert. Auch könnte eine sehr mögliche Association des festen Stoffes so wirken, dass die Zugfestigkeit viel kleiner ist als der oben berechnete Binnendruck und umgekehrt die Verdampfungswärme viel grösser; was eine einfache Überlegung zeigt.

Die Dicke der Kapillarschicht.

Die Dicke der Kapillarschicht oder die Wirkungsweite der Molekularkräfte ist ja in sich kein genau definierter Begriff, denn theoretisch ist er nicht abzugrenzen. Wenn wir aber praktisch eine Abgrenzung machen, so verlegen wir die Grenze dahin, wo die Einwirkung der Molekularattraktion experimentell nicht mehr bestimmbar ist. Eine Grenze wäre z. B. die Entfernung, wo die Attraktion zweier Atome ein Tausendstel von der zweier benachbarten ist. Das würde geben $x^5 = 1000$ und $x = 4$ Molekeldistanzen. An Essigsäure fanden wir für die Entfernung zweier Molekeln den Wert $5{\cdot}3 \,.\, 10^{-8}$ cm, und die gesuchte Grösse wäre also $21 \,.\, 10^{-8}$ cm, also zehnmal grösser als die von van der Waals (nach Nernst, Theor. Chemie) geschätzte $2 \,.\, 10^{-8}$, aber kleiner als die von Reinold und Rücker und Oberbäck gefundenen 120 bis $170 \,.\, 10^{-8}$. Oder man kann die Entfernung der innern Molekelschicht berechnen, welche auf die Oberflächenschicht nur $^1/_{1000}$ von dem Druck der Nachbarschicht ausübt. Nach der Gleichung (14) in meiner ersten Abhandlung wirken die Schichten aufeinander umgekehrt proportional der dritten Potenz ihrer Entfernung. Also wäre $x^3 = 1000$ und $x = 10$, oder die zehnte Schicht wäre die gesuchte. Das macht $10 \,.\, \sqrt{^2/_3} = 8{\cdot}2$ Molekeldistanzen oder für Essigsäure $43 \,.\, 10^{-8}$ cm. Ein Verhältnis $1:10000$ würde geben $x = 21{\cdot}5$ und $93 \,.\, 10^{-8}$ cm. Die Grösse hängt also ganz von der Definition ab, aber weiter als im letzten Beispiel braucht man kaum zu gehen, so dass die letzte Zahl wohl die oberste Grenze für Essigsäure darstellt.

Vergleich mit andern vorgeschlagenen Attraktionsgleichungen.

Die modifizierte Gleichung $F = m^2 k \,(r - b r_1)^5$ gibt an mehratomigen Stoffen unter Umständen gleiche Resultate wie die einfache Form $F = m^2 k \,/\, r^n$, wenn für n eine höhere Potenz gesetzt wird. Z. B. war das Verhältnis der Verdampfungswärmen des Benzols bei 0 und 80° 1·201. Nach der in meiner ersten Abhandlung hergeleiteten Gleichung $W_i : W_i^1 = v_1^{5/3} : v^{5/3}$ würde man für das Verhältnis die Zahl $\left(\frac{1{\cdot}226}{1{\cdot}107}\right)^{5/3}$ $= 1{\cdot}189$ bekommen. Diese Gleichung entspricht der sechsten Potenz $n = 6$ im einfachen Attraktionsgesetz. Die modifizierte Gleichung gibt aber mit der fünften Potenz denselben Wert 1·186. Die siebente Potenz $F = m^2 k \,/\, r^7$ würde einen auch nicht allzu unbrauchbaren Wert $\left(\frac{1{\cdot}226}{1{\cdot}107}\right)^{6/3} = 1{\cdot}226$ geben. Bei grossen Temperaturdifferenzen würden aber $n = 6$ und 7 zu grosse Werte geben, während die obige modifizierte Gleichung auch nahe dem kritischen Punkt richtige Werte liefert.

Zusammenfassung.

Es wurde für die Molekularattraktion das Gesetz $F = m^2 k / r^5$ angenommen und die daraus hergeleiteten Formeln mit den Tatsachen verglichen. Dabei wurde gefunden, dass dieses Gesetz für die Atomzentren als Attraktionsmittelpunkte gilt, und dass sich für die Molekularattraktion ein Gesetz von der Form $F = m^2 k / (r - b r_1)^5$ annehmen lässt. Die aus diesem Gesetz hergeleitete Gleichung, $C_a / W_i . \alpha =$ Konstant, stimmt mit den experimentellen Werten, wenn für die Konstante die theoretischen Werte benutzt werden, nämlich für einatomige Stoffe 1·29 und mehratomige ca. 1·63. Die abgeleiteten Formeln für die Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temperaturen stimmen mit den vorhandenen Daten auch nahe dem kritischen Punkt.

Aus den abgeleiteten Gleichungen wurde die Attraktionskonstante k für verschiedene Stoffe berechnet und dabei gefunden, dass für eine grosse Anzahl verschiedenartiger Stoffe ks eine Konstante ist, wenn s die Dichte beim Siedepunkt bedeutet. Für associierte und die meisten anorganischen Stoffe trifft das aber nicht zu. Dies müsste durch Annahme von Anomalien, Association oder andere Verhältnisse erklärt werden, bevor man das Gesetz als allgemeingültig annehmen darf. Daraus würde sich dann die Folgerung ergeben, dass die Molekularattraktion zwischen gleichen Volumina beliebiger Stoffe gleich ist, was auf einen gemeinsamen Urbestandteil aller Elemente deuten würde.

Wiborg (Finland), den 9. Februar 1914.

Palladium und Wasserstoff. II.

Von

Adolf Sieverts.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 6. 14.)

1. Die Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme durch Palladiumdraht vom Gasdruck bei konstanter Temperatur.

Die Messungen wurden mit den gleichen Palladiumdrahtproben und mit demselben Apparate angestellt wie im ersten Teil[1]) dieser Arbeit. Nachdem die Absorption bei dem gerade herrschenden Barometerdruck bestimmt war, wurde durch geeignetes Senken des beweglichen Niveaugefässes[2]) der Druck verändert. Die Werte sind zum Teil durch Gasabgabe, zum Teil durch Gasaufnahme eingestellt, im zweiten Falle sind sie in den Tabellen durch ein † bezeichnet.

Bei der Einstellung niedriger Drucke wurden entweder von vornherein nur kleine Wasserstoffmengen in den Apparat eingelassen, oder die Gasmenge wurde während einer Versuchsreihe verkleinert, indem man gemessene Volumina aus der Bürette oder durch Abpumpen aus dem Absorptionsgefäss entfernte[3]).

Das im Absorptionskolben frei vorhandene Gas wurde für jede Versuchstemperatur mit Stickstoff bei einem oder mehrern Drucken bestimmt und für alle andern Drucke nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz berechnet[4]). Am Schluss jeder Versuchsreihe wurde die im Absorptionsgefäss vorhandene Wasserstoffmenge durch Abpumpen und Messen kontrolliert.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 103 (1914).

[2]) Die Bürette ist Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 116 Fig. 1 abgebildet, vgl. auch Fig. 1 in dieser Arbeit.

[3]) Das erste Verfahren ist vorzuziehen, weil etwaige Verunreinigungen des Wasserstoffs in reichlicherem Masse mit entfernt werden.

[4]) Ausführliche Angaben über die Berechnung der Absorptionszahlen finden sich bei Sieverts und Hagenacker, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 117 und 122 (1909). Über die Darstellung des Wasserstoffs und Stickstoffs vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 133 (1907).

In den Tabellen 16 und 17[1]) sind die Absorptionswerte nach steigenden Drucken geordnet. Die ersten beiden Spalten enthalten die Temperatur und den Druck in mm *Hg*, die dritte Spalte gibt die von dem angewandten Palladiumgewicht absorbierten Wasserstoffmengen, ausgedrückt in ccm von 0° und 760 mm. Da der gerade herrschende Tagesdruck sich während der Versuche immer leicht wieder einstellen liess, sind die ihm entsprechenden Absorptionswerte bei den meisten Versuchstemperaturen doppelt gemessen worden, gewöhnlich zu Anfang und zu Ende einer Reihe.

Tabelle 16 bezieht sich auf den technischen Draht, Tabelle 17 auf chemisch reinen Palladiumdraht.

Tabelle 16.

15·202 g Palladiumdraht (technisch, 0·4 mm)

Hagenacker: 49—55[2])

Temp.	p mm Hg	m_p ccm H_2	$\frac{L_p \cdot 10^3}{\sqrt{p}}$	Temp.	p mm Hg	m_p ccm H_2	$\frac{L_p \cdot 10^3}{\sqrt{p}}$
183 (*S*)	43	5·42†	488	519	107	4·63†	264
	186	14·62	632		305	8·30	281
	351	21·60	680		452	10·28†	286
	473	25·86	702		551	11·42†	287
	755	34·54†	741		749	13·45†	290
		34·54†				13·45†	
222	109	8·80†	497	620	8·5	1·04†	211
	360	17·32	538		30	2·21†	238
	455	19·95†	553		82	3·00†	(196?)
	555	22·26†	558		308	7·60	256
	754	26·35†	567		454	9·33	259
		26·40†			751	12·41†	267
314	329	12·12	394			12·32†	
	452	14·41†	400	721	307	7·39	249
	551	16·06†	404		454	9·09†	252
	749	19·10†	412		553	10·09†	254
		19·07†			751	11·80†	254
418	100	5·31†	314			11·80†	
	305	9·57	324	822	307	7·26	245
	452	11·72†	325		454	8·90†	247
	551	13·00†	327		553	9·85†	247
	749	15·20†	327		751	11·58†	250
		15·10†				11·58†	

[1]) Die Nummern der Tabellen schliessen sich an die des ersten Teiles an; die Namen und Seitenzahlen beziehen sich wieder auf die Dissertationen, in denen das ausführliche Zahlenmaterial steht. Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 105. Anm. 2.

[2]) Vgl. hierzu Tabelle 2 in Teil I.

Tabelle 17.

6·018 g Palladiumdraht (chemisch rein, 0·35 mm)

Müller, S. 62 und 63[1])

Temp.	p mm Hg	m_p ccm H_2	$\frac{L_p \cdot 10^3}{\sqrt{p}}$	Temp.	p mm Hg	m_p ccm H_2	$\frac{L_p \cdot 10^3}{\sqrt{p}}$
520	3	0·28 †	243	821	72	1·38 †	242
	22·5	0·92	289		85	1·60	259
	33	1·11 †	289		123	1·93	260
	70·5	1·67	297		217	2·59	262
	136·5	2·35 †	301		323	3·17	263
	283	3·48	309		363·5	3·36	263
	353	3·95	314		377	3·45	265
	500	4·79	320		543	4·16	267
	748	5·90 †	322		728	4·84	268
821	11	0·45	204		731	4·87 †	269
	14	0·56 †	252		748	4·97 †	271
	45	1·04	232				

Schon eine flüchtige Betrachtung der Tabellen 16 und 17 lässt erkennen, dass das Henrysche Gesetz für die Absorption von Wasserstoff durch Palladiumdraht nicht gültig ist[2]). Nach Hoitsema[3]) ist die von Palladiummohr aufgenommene Wasserstoffmenge für niedrige Drucke annähernd der Quadratwurzel aus dem Gasdrucke p proportional. Um die Gültigkeit dieser Beziehung für den vorliegenden Fall zu prüfen, sind in der vierten Spalte der Tabellen 16 und 17 die Quotienten $L_p : \sqrt{p}$ zusammengestellt. L_p bezeichnet die von 100 g Palladium bei dem Druck p absorbierten mg Wasserstoff. Man erkennt, dass die absorbierten Mengen in allen Reihen der Quadratwurzel aus dem Druck annähernd proportional sind. Doch wachsen die Quotienten mit steigendem Druck, und zwar um so stärker, je tiefer die Temperatur liegt. Bei 520 und 821° sind die Quotienten in Tabelle 17, entsprechend dem höhern Absorptionsvermögen des chemisch reinen Metalls, etwas grösser als für den technischen Draht; der „Gang" der Werte aber ist in beiden Tabellen der gleiche.

Um einen genauern Ausdruck für die Beziehungen zwischen Druck

---

[1]) Vgl. hierzu Tabelle 4 im Teil I.

[2]) Nach G. N. St. Schmidt (Ann. d. Physik [4] **13**, 747 (1904) sollen die von einem Palladiumrohr von 0·4 mm Wandstärke absorbierten H_2-Mengen zwischen 140 und 240° für Wasserstoffdrucke von 200 bis 600 mm Hg dem Drucke proportional sein. Dem widersprechen nicht nur unsere Messungen, sondern auch die Diffusionsversuche von Winkelmann, Ann. d. Physik [4] **6**, 104 (1901) und **16**, 773 (1905). Vgl. auch Richardson, Chem. Zentralbl. 1905, I, 1210.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 1 (1895).

und Absorption zu finden, waren exakte Messungen über ein grosses Druckintervall notwendig. Da der Apparat für Drucke von mehrern Atmosphären nicht geeignet war, so ergab sich die Forderung, die Genauigkeit der Messungen bei kleinen Drucken möglichst zu steigern.

Bei den Versuchen der Tabellen 16 und 17 wurde die Lage der Quecksilbermenisken in der Messbürette *B* (Fig. 1) und im Niveaurohr *N* mittels eines einfachen verschiebbaren Diopters *V* auf einer in das Niveaurohr eingeätzten Millimeterskala abgelesen, mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 0·5 mm. Durch Abziehen der Niveaudifferenz von dem jeweiligen Barometerstand ergab sich der Versuchsdruck. Der mögliche Gesamtfehler aller Ablesungen betrug etwa $\pm$ 1 mm; für 100 mm also 1 %, für 750 mm 0·013 %. Für Drucke bis zu 50 mm abwärts war diese Genauigkeit ausreichend, weil die absorbierten Wasserstoffmengen sich annähernd proportional der Quadratwurzel aus dem Druck ändern und bei sorgfältiger Messung auf 1—2 % ihres Wertes bestimmt werden konnten. Für kleinere Drucke aber genügt die beschriebene Einrichtung nicht mehr. Aus diesem Grunde sind die niedrigsten Druckangaben der Tabellen 16 und 17 unzuverlässig.

Bei den weitern Messungen wurde deshalb mittels eines Schliffstückes *S* ein 45 cm langes Ölmanometer *M* an die Verbindungskapillare zwischen Messbürette und Absorptionsgefäss angesetzt.

Die Anordnung ergibt sich aus Fig. 1. Durch den Hahn H_4 konnte das Manometer ganz abgesperrt werden. Hahn H_5 diente dazu, die beiden Schenkel des Manometers beliebig gegeneinander abzusperren oder zu verbinden, während der Versuche war er geschlossen. Unterhalb H_5 zweigte eine Verbindung zur Quecksilberluftpumpe ab, so dass sich in dem linken Schenkel jederzeit Vakuum herstellen liess; von dem Trockengefäss der Pumpe führte eine weitere Verzweigung zu einem Mac Leodschen Manometer[1]). Die Kundtsche Feder *F* war angebracht, um das System weniger zerbrechlich zu machen.

Die Millimeterteilung war auf das Manometer geätzt und reichte von den in der Mitte in gleicher Höhe gelegenen Nullpunkten auf dem rechten Schenkel nach unten, auf dem linken nach oben. Das Olivenöl war zunächst in einem flachen Gefäss einige Stunden auf 100° im Vakuum einer Sprengelpumpe erhitzt worden, beim Einfüllen nahm es wieder etwas Luft auf[2]) die erst durch längeres Erwärmen der beiden evakuierten Manometerschenkel entfernt werden konnte. Durch Wägung

---

[1]) Form nach Wohl und Losanitsch, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4149 (1905).

[2]) Besonders scheinen dünne, am Glase haftende Ölschichten Gase zu absorbieren.

im Pyknometer wurde das spezifische Gewicht des Olivenöls bei 17° zu 0·914 bestimmt. Da der Ausdehnungskoeffizient des Öls nur 0·00072

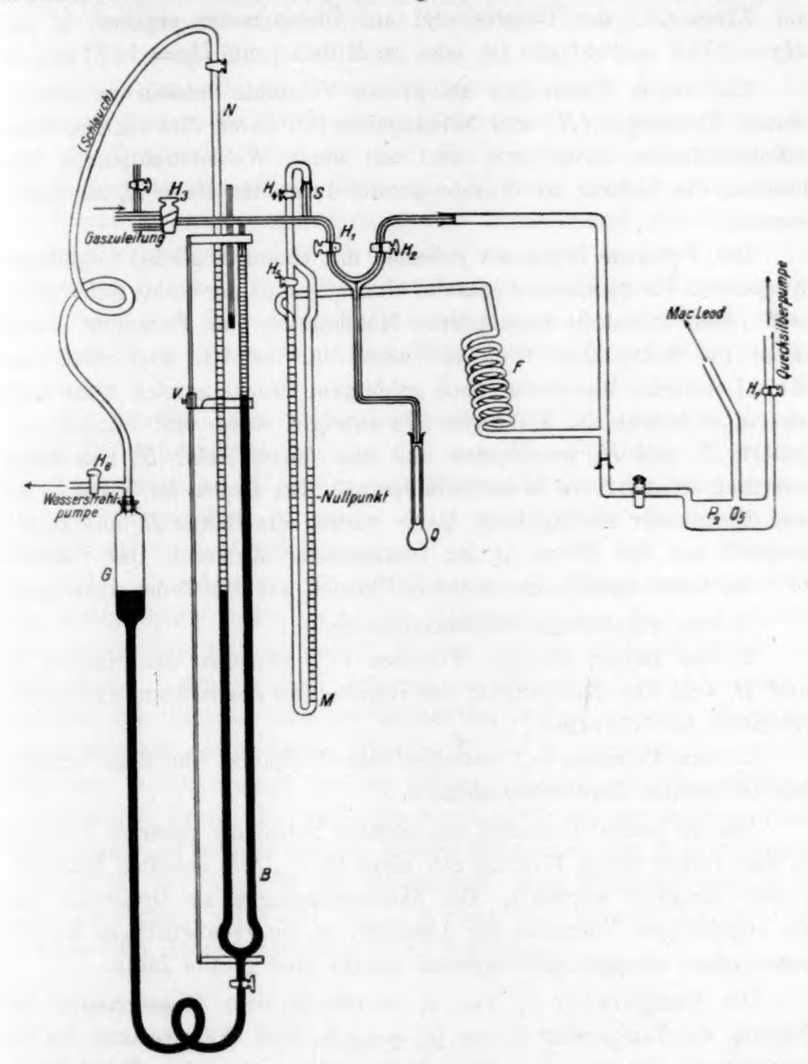


Fig. 1.

beträgt, so waren geringe Temperaturschwankungen belanglos; zur Sicherheit war das Ölmanometer von einem Wassermantel[1]) umgeben.

[1]) Die Wassermäntel um Bürette und Niveaurohr und um das Ölmanometer sind in Figur 1 fortgelassen.

Aus dem spezifischen Gewicht des Quecksilbers bei 17° folgt, dass 1 mm Quecksilber = 14·83 mm Öl ist, direkte vergleichende Ablesungen am Niveaurohr der Bürette und am Ölmanometer ergaben 17 mm Hg = 251·5 — 254·0 mm Öl, oder im Mittel: 1 mm Hg = 14·87 mm Öl.

Um kleine Gasmengen als grosse Volumina messen zu können, waren Niveaurohr (N) und Niveaugefäss (G) durch dickwandige Kautschukschläuche unter sich und mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden, die Leitung zur Pumpe konnte durch den Hahn H_6 abgesperrt werden.

Die Versuche begannen jedesmal mit einem möglichst sorgfältigen Evakuieren des gesamten Apparates einschliesslich der vorher mit Wasserstoff (oder Stickstoff) ausgespülten Messbürette; das Palladium wurde dabei im elektrischen Ofen auf 600—800° erhitzt. Erst wenn das Mac Leodsche Manometer nach gehörigem Druckausgleich nicht mehr als einige tausendstel Millimeter Hg anzeigte, wurde mit Pumpen aufgehört, H_1 und H_2 geschlossen und nun durch Hahn H_3 Gas eingenommen, während die Wasserstrahlpumpe den Druck im Niveaugefäss und Niveaurohr niedrig hielt. Dann wurden die Hähne H_6 und H_3 abgesperrt und der Druck (p) am Ölmanometer abgelesen. Das Volumen (V) des Gases setzte sich in jedem Versuch aus drei Teilen zusammen:

1) dem abgelesenen Bürettenvolumen (v_1)

2) dem immer gleichen Volumen (v_2), zwischen den Hähnen H_3 und H_1 und den Nullpunkten der Bürette und des rechten Manometerschenkels (= 7·71 ccm.)

3) dem Volumen (v_3) zwischen dem Nullpunkt und dem Ölmeniskus im rechten Manometerschenkel.

Das zu jedem Skalenteil des rechten Schenkels gehörige Volumen v_3 war vorher durch Eichung mit einer in $^1/_{100}$ ccm geteilten Kalibrierpipette ermittelt worden[1]). Die Skalenablesungen als Ordinaten und die zugehörigen Volumina als Abszissen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingezeichnet ergaben nahezu eine gerade Linie.

Die Temperatur t_1 von v_1 wurde in dem Wassermantel der Bürette, die Temperatur t_2 von ($v_2 + v_3$) in dem Wassermantel des Ölmanometers abgelesen. t_1 und t_2 lagen meist nur einige Zehntelgrade auseinander; um die Rechnung zu vereinfachen, wurde für die Reduk-

[1]) Vgl. Ostwald-Luther-Drucker Physikochem. Messungen, Leipzig, 3. Aufl., 1910, S. 171. Das Ölmanometer war bei der Eichung in umgekehrter Lage genau senkrecht aufgestellt; gemessen wurde das Volumen zwischen 2 je 20 mm entfernten Skalenteilen. Es schwankte zwischen 0,345 und 0·360 ccm.

tion des Gesamtvolumens V auf 0° die Temperatur t_1 oder t_2 zugrunde gelegt, je nachdem v_1 oder $(v_2 + v_3)$ grösser war. Aus $V, p, t_1, (t_2)$ wurde die in den Apparat eingenommene Gasmenge (in mg) berechnet (A). Durch Öffnen des Hahnes H_1 trat nun das Gas in das auf die Versuchstemperatur erhitzte Absorptionsgefäss Q, nach Einstellung des Gleichgewichts wurde der Druck im Ölmanometer, das Bürettenvolumen und die Temperatur abgelesen und die gesamte ausserhalb des Absorptionsgefässes befindliche Gasmenge (B) genau wie vorher berechnet. $A—B$ war die in das Absorptionsgefäss übergetretene Gasmenge, der nicht absorbierte Anteil (C) ergab sich aus einem mit Sticktstoff bei beliebigem Druck (z. B. Atmosphärendruck) ausgeführten Versuch, wobei C nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz dem jeweiligen Druck proportional zu setzen war. $A — (B + C)$ war der gesuchte Absorptionswert.

Die Tabellen 18a—18c enthalten die Versuchsergebnisse in zeitlicher Reihenfolge. Als Zeit sind die nach der endgültigen Einstellung der Versuchstemperatur verflossenen Minuten eingetragen. p ist in „mm Olivenöl“ ausgedrückt, v_1 und $(v_2 + v_3)$ in ccm; t ist die für die Reduktion auf 0° benutzte Temperatur; A, $(B + C)$, und die Differenz $A — (B + C)$ geben die Wasserstoffmengen in Milligramm wieder. In der letzten Spalte endlich sind die Ablesungen am Mac Leodschen Manometer (mm Hg) mitgeteilt: der am Anfang stehende Druck bezieht sich auf den ganzen Apparat, einschliesslich des Absorptionsgefässes; die während oder am Schluss der Reihen notierten Werte dagegen sind bei geschlossenen Hähnen H_2 und H_5 gemessen, bezeichnen also den in der Pumpe und im linken Schenkel des Ölmanometers herrschenden Druck. Er war stets etwas höher als der Anfangsdruck, weil Hähne und Schliffe niemals absolut dicht schliessen, aber so niedrig, dass er für die Angaben des Manometers ohne Einfluss blieb. Sämtliche Versuche wurden mit 10·174 g chemisch reinem Palladiumdrahte von 0·3 mm Durchmesser ausgeführt[1]).

Erste Reihe.

Der Draht war kurz vorher in Stickstoff bis 800° erhitzt worden; er wurde dann $2^1/_2$ Stunden unter häufigem Abpumpen bei 600—800° im Vakuum geglüht.

---

[1]) Vgl. hierzu Tabelle 6 in Teil I.

Tabelle 18a.

Oehme S. 45.

Temp.	Zeit Min.	p	v_1	v_2+v_3	t	A	$B+C$	$A-(B+C)$ absorb.	Mac Leod (mm Hg)
821	10	37·8	39·74	8·27	20·2	0·05531	0·0147	0·0406	0·00627
	30	57·8	1·08	8·44	20·4	„	0·0060	0·0493	
	39	37·2	40·08	8·26	20·5	„	0·0145	0·0408	
	44	37·5	40·10	8·26	20·5	„	0·0146	0·0407	
	65	127·1	40·63	9·06	20·6	0·1278	0·0509	0·0769	
	92	188·0	10·70	9·60	20·6	„	0·0345	0·0933	
	117	224·6	1·00	9·93	20·7	„	0·0256	0·1022	
	147	188·0	10·70	9·60	20·7	„			
	154	127·0	40·50	9·06	20·6	„			0·00937
619	10	125·0	34·53	9·05	17·8	„	0·0454	0·0824	0·00524
	16	116·9	41·05	8·98	18·0	„	0·0481	0·0797	
	40	203·0	0·75	10·11	18·4	„	0·0242	0·1036	
	54	124·7	35·38	9·05	19·0	„	0·0460	0·0818	

Zweite Reihe.

Auch dieser Reihe ging ein Stickstoffversuch voran. Evakuiert wurde bei 800°.

Tabelle 18b.

Oehme S. 47.

Temp.	Zeit Min.	p	v_1	v_2+v_3	t	A	$B+C$	$A-(B+C)$ absorb.	Mac Leod (mm Hg)
315	40	14·4	32·48	8·08	16·2	0·04539	0·0051	[0·0403]	0·00602
	56	20·0	0·60	8·13	16·8	„	0·0023	[0·0431]	
	66	14·0	33·20	8·08	17·1	„			
417	10	19·4	32·39	8·11	18·2	„	0·0067	[0·0387]	
	20	27·8	0·43	8·17	18·5	„	0·0030	[0·0424]	
	38	19·3	36·20	8·11	18·8	„	0·0072	[0·0382]	
619	10	25·1	39·82	8·16	19·2	„	0·0101	[0·0353]	
	29	38·0	0·47	8·27	19·2	„	0·0039	[0·0415]	
	40	24·9	41·79	8·16	19·0	„	0·0102	[0·0352]	
	45	38·0	0·63	8·27	19·3	„	0·0040	[0·0414]	
821	10	43·8	0·75	8·32	19·3	„	0·0047	[0·0407]	
	30	28·1	40·83	8·17	19·2	„	0·0112	[0·0342]	
	49	43·8	0·98	8·32	„	„			
	57	28·0	42·30	8·17	„	„			
	45	192·3	40·17	9·96	19·0	0·1708	0·0675	0·0933	
	65	242·0	21·76	10·09	18·9	„	0·0653	0·1055	
	89	352·1	1·21	11·06	19·0	„	0·0438	0·1270	
	99	242·1	21·82		„	„			
	108	191·9	39·00		„	„			
619	16	240	16·81	10·06	19·2	„	0·0571	0·1137	
	41	318·7	0·55	10·75	19·1	„	0·0390	0·1318	
	60	240·1	16·38	10·06	19·1	„			0·00968

Dritte Reihe.

Die dritte Reihe folgte unmittelbar der zweiten. Evakuiert wurde bei 800°.

Tabelle 18c.

Oehme S. 49.

Temp.	Zeit Min.	p	v_1	v_2+v_3	t	A	$B+C$	$A-(B+C)$ absorb.	Mac Leod (mm Hg)
315	10	84·1	1·29	8·69	17·2	0·1158	0·0105	0·1053	0·0044
	35	61·8	40·10	8·50	17·5	„	0·0255	0·0903	
	52	85·3	1·29	8·69	18·0	„	0·0106	0·1052	
	68	61·8	40·44	8·69	18·0	„			
	10	130·8	40·72	9·11	17·8	0·1883	0·0550	0·1333	
	40	177·3	8·60	9·58	17·9	„	0·0327	0·1556	
	47	130·1	42·35	[illegible]·09	17·8	„		0·1320	
	60	177·2	9·08	9·58	17·8	„		0·1550	
417	10	236·0	9·41	10·03	18·0	„	0·0447	0·1436	
	26	163·2	41·80	9·39	18·2	„	0·0695	0·1188	
	41	236	9·43	10·03	18·5	„			
	50	263·9	2·40	10·27	18·6	„	0·0367	0·1516	0·00528
		254·0	5·45	10·21	15·0	„	0·0414	0·1469	0·00629

Viele Werte sind, wie sich aus den Tabellen ergibt, doppelt eingestellt, durch Gasabgabe und durch Gasaufnahme; die Abweichungen der Absorptionszahlen blieben dabei meist unter 1%.

In Tabelle 19 sind für die einzelnen Versuchstemperaturen die Absorptionswerte nach steigenden Drucken geordnet. Um die Beziehung zu den Tabellen 18a—18c herzustellen, sind die Drucke in „mm Öl“ vorangestellt, in der zweiten und dritten Spalte stehen die gleichen Drucke in „mm Hg“ (p), und die für 100 g Palladium umgerechnete Absorptionszahl (L_p in mg H_2). Von den Zahlen der vierten Spalte wird später die Rede sein, die letzte Spalte enthält die Quotienten $\frac{L_p \cdot 10^3}{\sqrt{p}}$. In Tabelle 19 sind auch die mit der gleichen Drahtmenge bei höhern Drucken ausgeführten Versuche aufgenommen; das Ölmanometer blieb bei diesen Versuchen ausgeschaltet (Hahn 4 geschlossen).

Mit Ausnahme der eingeklammerten Zahlen steigen die Quotienten der letzten Spalte ähnlich wie in den Tabellen 16 und 17 mit wachsendem Druck an; die Zunahme ist um so deutlicher, je tiefer die Temperatur liegt. Die Gleichung $L_p = K\sqrt{p}$ ist also nicht streng gültig. Wohl aber lässt sich die Beziehung zwischen Druck und absorbierter Menge durch den Ausdruck:

$$L_p = k_1\sqrt{p} + k_2 p$$

mit grosser Annäherung darstellen. Die aus den experimentellen Daten

Tabelle 19.

p mm Öl	p mm Hg	L_p gef.	L_p ber.	$\frac{L_p \cdot 10^3}{\sqrt{p}}$
138°.				
$k_1 = 0{\cdot}772$; $k_2 = 0{\cdot}0235$.				
	157·3	13·2	13·4	1060
	198·5	15·2	15·5	1080
	284·5	19·0	19·7	1100
	449·7	25·9(?)	27·0	1220
	750·0	38·5	38·8	1400
315°.				
$k_1 = 0{\cdot}435$; $k_2 = 0{\cdot}00173$.				
14·4	0·96	[0·396]	0·429	[404]
20·0	1·35	[0·424]	0·507	[365]
61·8	4·17	0·888	0·896	435
61·8	4·17	0·887	0·896	435
84·1	5·67	1·035	1·048	435
85·3	5·75	1·034	1·053	431
130·1	8·77	1·297	1·304	438
130·8	8·82	1·310	1·308	441
177·2	11·95	1·524	1·525	441
177·3	11·96	1·530	1·526	442
—	304·0	8·123	8·117	466
—	752·0	12·92	13·24	470
417°.				
$k_1 = 0{\cdot}345$; $k_2 = 0{\cdot}00133$.				
19·3	1·30	[0·374]	0·395	[328]
19·4	1·31	[0·380]	0·396	[332]
27·8	1·87	[0·416]	[0·474]	[304]
163·2	11·67	1·167	1·194	342
236·0	15·92	1·411	1·397	354
254·0	17·13	1·444	1·449	348
263·9	17·80	1·490	1·479	353
—	752·0	10·45	10·45	382
619°.				
$k_1 = 0{\cdot}276$; $k_2 = 0{\cdot}000682$.				
24·9	1·68	[0·346]	0·359	[267]
25·1	1·69	[0·347]	0·361	[267]
38·0	2·56	[0·407]	0·444	[254]
116·9	7·89	0·779	0·781	277
124·7	8·41	0·805	0·807	278
125·0	8·43	0·810	0·808	279
203·0	13·96	1·018	1·032	272
240·0	16·19	1·118	1·113	278
318·7	21·50	1·294	1·296	279
—	752·0	8·308	8·087	303
—	760·0	8·150	8·133 [1]	297
821°.				
$k_1 = 0{\cdot}254$; $k_2 = 0{\cdot}000634$.				
28·1	1·90	[0·336]	0·350	[238]
37·2	2·51	0·401	0·404	253
37·5	2·53	0·400	0·405	252
37·8	2·55	0·399	0·407	250
43·8	2·95	[0·399]	0·438	[232]
57·8	3·90	0·485	0·504	246
127·1	8·57	0·756	0·747	258
188·0	12·68	0·917	0·911	257
192·3	12·97	0·917	0·921	255
224·6	15·14	1·005	1·007	258
242·0	16·32	1·037	1·035	257
352·0	23·74	1·248	1·251	256
	167·5	3·390	3·388	262
	267·0	4·329	4·313	265
	286·0	4·493	4·470	265
	296·0	4·615	4·550	269
	300·0	4·702	4·582	271
	355·0	5·033	5·003	267
	691·0	7·116	7·104	271
	754·0	7·625	7·440	278
	756·0	7·490	7·451	273
	757·0	7·438	7·458	271
	757·0	7·458	7·458	271
	760·0	7·390	7·471 [1]	268
(6·018 g Palladiumdraht, 0·35 mm).				
	72·0	2·053	2·197	242
	85·0	2·39	2·39	259
	123·0	2·88	2·89	260
	217·0	3·87	3·87	262
	323·0	4·73	4·76	263
	363·5	5·02	5·07	263
	377·0	5·15	5·16	265
	543·0	6·21	6·25	267
	728·0	7·24	7·30	268
	731·0	7·28	7·32	269
	748·0	7·42	7·41	271

[1]) An 11·04 g chemisch reinem Palladiumdraht von 0·3 mm gemessen, vgl. Tabelle 5 in Teil I.

berechneten Werte von k_1 und k_2 sind in Tabelle 19 unter jeder Versuchstemperatur notiert, und die mit Hilfe von k_1 und k_2 aus der Gleichung ermittelten Absorptionszahlen in der vierten Spalte angeführt. Die Übereinstimmung zwischen „L_p gefunden" und „L_p berechnet" ist im allgemeinen sehr gut. Nur bei den niedrigsten Drucken bleiben die gefundenen Werte hinter den berechneten etwas zurück. Von den eingeklammerten Zahlen wird noch die Rede sein. Die letzte Zahlenreihe unter 821° in Tabelle 19 enthält die Messungen der Tabelle 17; die Ergebnisse sind also mit einer andern Palladiumdrahtprobe und -menge gewonnen als die übrigen. Auch hier stimmen die gefundenen Absorptionswerte mit den berechneten gut überein. Die niedrigsten Drucke aus Tabelle 17 sind weggelassen, weil sie ohne Ölmanometer und ohne die später als notwendig erkannten Vorsichtsmassregeln bestimmt waren[1]).

Die bei 138° ausgeführten Versuche wurden mit einem andern Palladiumdraht von nur 0·03 mm Durchmesser, also der 10fachen relativen Oberfläche, kontrolliert. Die Ergebnisse von zwei Versuchsreihen sind in Tabelle 20 enthalten:

Tabelle 20.

Oehme, S. 51 u. 52.

2·25 g chemisch reiner Palladiumdraht von 0·03 mm Durchmesser.

$k_1 = 0{\cdot}772$ $k_2 = 0{\cdot}0235$

Temp. 137·5 — 138°

p mm Hg	L_p gef.	L_p ber.	$\frac{L_p}{\sqrt{p}} \cdot 10^3$
157	13·9	13·4	1110
169	14·3	14·0	1100
211	16·3	16·2	1120
246	17·9	17·9	1140
248	18·1	17·9	1150
321	21·4	21·4	1190
339·5	22·2	22·5	1150
454·3	27·3	27·2	1280
474	27·9	28·4	1280
746	40·7 †	38·6	1490
748	40·4 †	38·7	1480

Für die Berechnung von L_p sind dieselben Konstanten zugrunde gelegt wie in Tabelle 19 für 138°. Der Anschluss an die Formel ist nicht so gut wie bei höhern Temperaturen, doch verhalten sich die

[1]) Auch der 72 mm-Wert ist kaum noch zuverlässig, die drei Absorptionswerte unter 72 mm sind viel zu klein.

beiden Drahtproben von 0·3 und 0·03 mm Durchmesser gleich, trotzdem ihre relativen Oberflächen im Verhältnis 1 : 10 stehen. Fasst man dieses Ergebnis mit den im ersten Teil dieser Arbeit erhaltenen Resultaten zusammen, so ergibt sich, dass die von der Gewichtseinheit Palladiumdraht absorbierte Wasserstoffmenge bestimmt wird durch Temperatur und Gasdruck, aber unabhängig ist von der Grösse der Drahtoberfläche: der Wasserstoff wird in homogener Lösung aufgenommen[1]).

Für die Beurteilung der Ergebnisse ist es notwendig, die Fehlerquellen kurz zu besprechen. Die absorbierte Wasserstoffmenge (m_p) wird aus je drei Ablesungen von Volumen, Druck und Temperatur ermittelt, und zwar, wie zahlreiche Kontrollversuche beweisen, mit einer für die Versuche ausreichenden Genauigkeit. Als störende Fehlerquellen kommen in Betracht:

1. Gasverluste während der Versuche; sie sind, falls der Apparat dicht, und das Metall sauerstofffrei ist, sehr gering. Verluste infolge der Diffusion von Wasserstoff durch Quarzglas können bei 800° und langer Versuchsdauer eben merklich werden.

2. Das absorbierende Metall enthält noch Wasserstoffreste. Dadurch werden alle gemessenen Absorptionswerte (m_p) zu niedrig, und zwar ist der relative Fehler um so grösser, je kleiner der Druck p (und m_p) ist. Wahrscheinlich sind die niedrigsten Absorptionswerte der Tabellen 16 und 17 durch diesen Fehler stark beeinflusst, später ist er durch lange andauerndes Erhitzen des Metalls auf 800° in vacuo vermieden worden.

3. Der Wasserstoff ist nicht völlig rein. Die wahrscheinliche Verunreinigung ist Stickstoff, da der Wasserstoff eben vor dem Eintritt in die Messbürette über glühendes Kupfer geleitet wurde. Angenommen, die in den Apparat eingenommene Gasmenge A[2]) enthalte a Volum-$^0/_0$ Stickstoff. Da nun bei der Absorption nur reiner Wasserstoff absorbiert wird, so reichert sich der Stickstoff in dem frei bleibenden Gase $(B+C)$ auf $a\frac{A}{B+C}$ oder $a\frac{A}{A-m_p}\,^0/_0$ an. Um diesen Betrag sind die abgelesenen Drucke des Wasserstoffs zu vermindern. Bei höhern Drucken ist der Quotient $\frac{A}{A-m_p}$ eine kleine Zahl, bei niedrigen Drucken aber nimmt

[1]) Vgl. den analogen Nachweis für Nickel und Wasserstoff. Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 691 (1911).

[2]) A und $(B+C)$ sind in den Tabellen 18a—c zwar in mg ausgedrückt, aber den entsprechenden Gasvolumina direkt proportional. Vorausgesetzt ist bei der Rechnung, dass die Zusammensetzung des nicht absorbierten Gases sich im Apparat durch Diffusion überall ausgleicht.

er erhebliche Werte an, und es entstehen bei der Ablesung des Wasserstoffdrucks beträchtliche Fehler. Bei gegebenem A werden sie um so grösser, je grösser m_p (und p) ist. Dieser Fall scheint im ersten Teil der Tabelle 18b vorzuliegen. Die daher stammenden Absorptionswerte und Quotienten sind in Tabelle 19 eingeklammert. Die gefundenen Absorptionszahlen weichen von den berechneten um so mehr ab, je höher der Druck ist. In der massgebenden Versuchsreihe betrug die Gesamtmenge des Wasserstoffs nur 0·045 mg oder 0·5 ccm von 0° und 760 mm. Nimmt man eine Verunreinigung mit 1·5% = 0·0067 ccm Stickstoff an[1]), so sind die abgelesenen Drucke (Tabelle 21, Spalte 3) um den Betrag in Spalte 4 zu verringern, und man erhält den korrigierten Partialdruck des Wasserstoffs (Spalte 5). Legt man den korrigierten Druck für die weitern Rechnungen zugrunde, so verhalten sich die Quotienten $\frac{L_p}{\sqrt{p}}$ regelmässig, und die berechneten Absorptionswerte schliessen sich den gefundenen gut an.

Tabelle 21.

Temp.	Abgelesener Druck mm Öl	Abgelesener Druck mm Hg	Fehler $\frac{1·5.A}{B+C}$ %	Korrigierter H_2-Druck mm Hg	L_p gef.	L_p ber.	$\frac{L_p . 10^3}{\sqrt{p}}$
315	14·4	0·96	13·4	0·83	0·396	0·397	436
	20·0	1·35	29·2	0·95	0·424	0·426	435
417	19·4	1·31	10·1	1·18	0·374	0·377	344
	27·8	1·87	22·5	1·45	0·416	0·417	345
619	25·1	1·69	6·7	1·58	0·346	0·348	275
	38·0	2·56	17·3	2·12	0·407	0·403	280
821	28·1	1·90	6·1	1·79	0·336	0·340	251
	43·8	2·95	14·4	2·53	0·399	0·406	251

Die dritte Fehlerquelle ist bei weitem die gefährlichste. Sie wird verringert, wenn A möglichst gross gewählt wird, doch ist man durch die Dimensionen des Apparates beschränkt. Für exakte Versuche mit niedrigen Drucken ist deshalb auf die Reinigung des Wasserstoffs besondere Sorgfalt zu verwenden.

Es ist nicht schwer, der Gleichung:

$$L_p = k_1 \sqrt{p} + k_2 p \tag{1}$$

eine physikalische Deutung zu geben. Wenn in der Gasphase ein ge-

[1]) In dem evakuierten Apparat waren, wie aus der Ablesnng des Mac Leodschen Manometers hervorgeht, nur etwa 0·00025 ccm Gas vorhanden. Die Verunreinigung könnte aus der Zuleitung, etwa einer Hahnbohrung, stammen.

ringer Bruchteil der Wasserstoffmoleküle in Atome zerfällt, so gilt für das Gleichgewicht die Beziehung:

$$\frac{(P_H)^2}{P_{H_2}} = k, \qquad (2)$$

worin P_H und P_{H_2} die Partialdrucke der Wasserstoffatome und -moleküle bedeuten, k ist die Dissociationskonstante. P_{H_2} ist von dem Gesamtwasserstoffdruck p nicht merklich verschieden, und deshalb kann man schreiben:

$$\frac{(P_H)^2}{p} = k \text{ oder } P_H = \sqrt{k}.\sqrt{p}. \qquad (3)$$

Der im Palladium gelöste Wasserstoff muss ebenfalls teils atomistisch, teils molekular gelöst sein. Bezeichnet man die Anteile mit l_H und l_{H_2} und wendet auf jeden von beiden das Henrysche Gesetz an, so ergibt sich für die gesamte Menge des gelösten Wasserstoffs:

$$L_p = l_H + l_{H_2} = K\sqrt{k}\sqrt{p} + k_2 p.$$

K und k_2 sind Konstanten. Ersetzt man noch das Produkt $K\sqrt{k}$ durch k_1, so erhält man die experimentell ermittelte Gleichung (1). Eine einfache Rechnung ergibt die Dissociationskonstante des gelösten Wasserstoffs:

$$k' = \frac{(l_H)^2}{l_{H_2}} = \frac{(k_1)^2}{k_2}.$$

Die Werte von k_1, k_2 und k' sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Tabelle 22.

Temp.	k_1	k_2	k'
138°	0·772	0·0235	25
315	0·435	0·00173	109
417	0·345	0·00133	90
619	0·276	0·000682	112
821	0·254	0·000634	102

Da in k' alle Fehler von k_1 und k_2 eingehen, so sind die Werte unsicher, doch lässt sich erkennen, dass die Dissociationskonstante bei 138° am kleinsten ist, während zwischen 315 und 821° die Werte von k' nahezu gleich sind. — Die Gleichung (1) ist in der vorliegenden Untersuchung experimentell bestätigt für Temperaturen zwischen 138 und 821° und ein Druckintervall von 1—760 mm Quecksilber. Aus der Arbeit von Troost und Hautefeuille[1]) und einer von Hoitsema[2]) mit Palladiumblatt (von 0·01 mm) bei 100° ausgeführten Versuchsreihe aber wissen wir, dass mindestens bis 170° aufwärts die Druckabsorptionskurven des kompakten Palladiums (Blech, Draht) ebenso aus drei Teilen bestehen, wie die von Hoitsema und Roozeboom für Palladium-

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **2**, 273 (1874).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 22 (1895).

mohr und -schwamm gefundenen Kurven, auf die im folgenden Abschnitt näher einzugehen sein wird[1]). Der Geltungsbereich der Beziehung:

$$L_p = k_1 \sqrt{p} + k_2 p$$

ist auf das erste Kurvenstück beschränkt und erstreckt sich wahrscheinlich zu um so grössern Drucken, je höher die Temperatur liegt; es ist sogar nicht ausgeschlossen, dass bei hohen Temperaturen (etwa oberhalb 600°) die Gleichung (1) den Verlauf der Druckabsorptionskurve vollständig wiedergibt. Nach dem Gesagten ist es selbstverständlich, dass die an die Gleichung geknüpften theoretischen Betrachtungen nicht den Anspruch erheben, die Frage nach der Konstitution der Palladiumwasserstofflegierungen abschliessend zu beantworten. Vielmehr sei ausdrücklich betont, dass es eine befriedigende Erklärung für die eigenartige Gestalt der Druckabsorptionskurven bis jetzt nicht gibt[2]).

Versuche mit grossen Wasserstoffdrucken hat bisher nur Dewar[3]) ausgeführt. Er mass die Wasserstoffabsorption eines 119 g schweren Palladiumstabs unter Drucken von 80 bis 120 Atmosphären und bei Temperaturen zwischen 360 und 500°. Von theoretischen Erwägungen ausgehend, hatte Dewar sich die Frage vorgelegt, ob es in dem genannten Temperaturgebiet einen „kritischen" Punkt gäbe, oberhalb dessen das Palladium auch bei beliebiger Steigerung des Drucks keinen Wasserstoff mehr absorbiere. Das Experiment sprach gegen das Vorhandensein einer kritischen Temperatur und ergab folgende Absorptionswerte:

Tabelle 23.
(Dewar, 119 g Palladium).

t	p Atmosph.	absorb. ccm	100 g Pd Absorb. mg H_2	berechnet
420°	80	2980	225	166
500	„	1900	144	—
620	„	—	—	110
420	120	—	—	226
500	„	3000[4])	227	—
620	„	—	—	145

[1]) Den Typus einer solchen Kurve gibt Fig. 2 wieder.

[2]) Die jüngst erschienenen, sorgfältigen Messungen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und Dichte von Palladium-Wasserstofflegierungen bei 18° von Georg Wolf [Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 575 (1914)] bilden gewiss einen wertvollen Beitrag zur Lösung des Problems. Aber die theoretische Deutung der Resultate steht mit der Untersuchung von Hoitsema in Widerspruch.

[3]) Chem. News **76**, 274 (1897). Über Diffusion bei hohen Drucken, vgl. Wilke, Z. f. Elektrochemie **19**, 857 (1913).

[4]) In der Abhandlung steht 3700 ccm, kurz darauf aber zweimal, dass ein Volumen Palladium bei 500° und 120 Atm. das 300 fache Volumen Wasserstoff absorbiere, das sind für den vorliegenden Fall 3000 ccm.

In der letzten Spalte sind für 420 und 620° die Absorptionszahlen mit Benutzung der früher ermittelten Konstanten (vgl. Tabelle 19) berechnet. Die Grössenordnung der von Dewar gefundenen Werte ist durchaus die erwartete, immerhin sind von den drei Zahlen zwei erheblich grösser, als die Rechnung voraussehen lässt. Vielleicht liegen diese Werte nicht mehr auf dem ersten Teil der Druckabsorptionskurve. Wahrscheinlich aber sind alle Zahlen durch einen gemeinsamen Versuchsfehler vergrössert. Denn ein Teil des Wasserstoffs muss von dem als Absorptionsgefäss benutzten dickwandigen Stahlzylinder absorbiert worden und durch Diffusion verloren gegangen sein. Eine Wiederholung und Erweiterung der Dewarschen Versuche wäre sehr wünschenswert. Da im kompakten Palladium bis jetzt die einzige in bezug auf ihr Wasserstoffabsorptionsvermögen gut definierte Form des Metalls vorliegt, so darf man von Versuchen mit Blech oder Draht über ein weites Druck- und Temperaturgebiet am ehesten eine Klärung der alten Frage nach der Konstitution des Palladiumwasserstoffs erwarten. Die experimentellen Schwierigkeiten wachsen naturgemäss mit der Steigerung von Druck und Temperatur, aber die Frage nach dem geeigneten Gefässmaterial wird leichter zu lösen sein als vor 17 Jahren, weil die Technik inzwischen bei der Durcharbeitung der Haberschen Ammoniaksynthese über die Festigkeit von Eisen bei hohen Temperaturen und grossen Wasserstoff- und Stickstoffdrucken wertvolle Erfahrungen gesammelt hat.

Bei allen bisher untersuchten festen und flüssigen Metallgaslösungen ist die gelöste Menge L_p des Gases der Quadratwurzel aus dem Gasdruck p annähernd proportional gefunden worden. Die Versuche reichen bis zum Atmosphärendruck aufwärts. Bei den flüssigen Systemen $Ag—O_2$[1], $Cu—H_2$[2], $Cu—SO_2$[3], $Fe—H_2$[4], $Ni—H_2$[5]) schwanken die experimentell ermittelten Quotienten $L_p : \sqrt{p}$ um einen Mittelwert. Bei den festen Systemen $Cu—H_2$[6], $Fe—H_2$[4], $Ni—H_2$[5], $Ta—H_2$[7] aber sind die Quotienten[8] zwar annähernd konstant, aber sie steigen wie beim Palladiumwasserstoff mit wachsendem Druck regelmässig an. Auch für sie gilt

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 115 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 293 (1910).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 301 (1910).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 601 (1911).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 609 (1911).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 595 (1911).

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2398 (1911); auch $Pt—H_2$ [Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 227 (1912)] und $Co—H_2$ [Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 173 (1907)] gehören wahrscheinlich hierher.

[8]) In den zitierten Abhandlungen sind die reziproken Werte: $\sqrt{p} : m_p$ angeführt.

also die Quadratwurzelbeziehung nicht streng, und wahrscheinlich ist auch auf sie die Gleichung:

$$L_p = k_1 \sqrt{p} + k_2 p,$$

anwendbar. Über das Verhalten dieser Systeme bei höhern Wasserstoffdrucken wissen wir bisher nichts; es wäre möglich, dass auch hier Analogien zum Palladiumwasserstoff bestehen, doch ist zu berücksichtigen, dass unter den wasserstofflösenden Metallen das Palladium und das Tantal in mancher Hinsicht eine Sonderstellung einnehmen.

2. Die Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme durch Palladiummohr und -schwamm vom Gasdruck bei konstanter Temperatur.

Das Verhalten von Palladiummohr und -schwamm zwischen 0° und 250° gegen Wasserstoff von verschiedenen Drucken ist von Hoitsema und Roozeboom[1]) ausführlich untersucht worden. Der von ihnen festgestellte Verlauf der Druckabsorptionskurven ist für alle Palladiumproben der gleiche: von niedrigen Drucken ausgehend, nimmt die absorbierte Menge m, zunächst annähernd proportional der Quadratwurzel aus dem Drucke p zu (Kurventeil I, vgl. Fig. 2)[2]) bei weiterer Zunahme des Drucks wächst m in einem kleinen Druckintervall sehr rasch an (Kurventeil II), wird der Druck noch weiter gesteigert, so nimmt m nur noch langsam zu (Kurventeil III). Die drei Kurventeile gehen allmählich ineinander über, für eine und dieselbe Palladiumprobe ist Kurventeil I um so länger, Kurventeil II aber um so kürzer, je höher die Temperatur liegt. Bei verschiedenen Palladiumproben sind für gleiche Temperaturen Länge und Richtung des ersten und zweiten Kurventeils in weiten Grenzen abhängig von der Natur der Palladiumprobe. Auch der Geltungsbereich der Beziehung:

$$m = K\sqrt{p}$$

ist je nach der Art des Palladiums verschieden. Das zeigt Tabelle 24 an zwei von Hoitsema und Roozeboom untersuchten Palladiumproben. In der Tabelle sind die höchsten Drucke p (mm Hg) und Wassertoff-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 19, 21, 24 (1895). Fig. 7, 8, 10.

[2]) Bei dem von Roozeboom untersuchten Palladiumschwamm R_2 gilt die Gleichung $m = K\sqrt{p}$ nahezu für den ganzen Kurventeil I der Isothermen; bei dem Palladiummohr H von Hoitsema nur für niedrige Drucke, während der Rest des Kurventeils I sich näher an das Henrysche Gesetz anschliesst. — H, R_1 und R_2, bezeichnen hier und später die von Hoitsema und Roozeboom untersuchten Palladiumproben [vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 29 (1895)]. — Die Angaben von Krakau [Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 699 (1895)] über die Dissociationsspannung von Palladiumwasserstoff (Schwamm bei 20 und 140°) scheinen mir nicht ausreichend experimentell gestützt zu sein.

konzentrationen m (g-Atome H_2 auf 1 g-Atom Pd) angegeben, bis zu denen die Quadratwurzelbezeichnung annähernd gültig war. Hinzugefügt sind in Paranthese die nächst höhern Versuchswerte, die der Gleichung nicht mehr gehorchten.

Tabelle 24.

Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 16—19 und 25—26.

Temp.	Mohr H (*Hoitsema*) p		$m \cdot 10^3$		Schwamm R_2 (*Roozeboom*) p		$m \cdot 10^3$	
100°	93	(159)	28	(63)	162	(194)	85	(97)
120	124	(274)	26	(51)	328	(355)	93	(109)
140	153	(364)	24	(45)	601	(620)	102	(224)
160	417	(666)	36	(54)	817	(998)	95	(114)
180	453	(714)	33	(48)	1366	—	103	—
190	469	(735)	32	(45)	1534	—	98	—
200	484	(752)	30	(43)				

Man erkennt, dass die Quadratwurzelbeziehung bei dem geglühten Schwamm R_2 bis zu viel höhern Drucken und Wasserstoffkonzentrationen gültig war, als bei dem nicht geglühten Mohr H, doch wäre es verfrüht, daraus einen grundsätzlichen Unterschied der beiden Palladiumarten abzuleiten. Aus der Tabelle scheint weiter hervorzugehen, dass bei einer gegebenen Palladiumprobe die Gleichung $m = K\sqrt{p}$ für alle Temperaturen annähernd bis zu der gleichen Wasserstoffkonzentration gültig ist. Sie betrug bei Mohr H etwa 0·035 g-Atom, bei Schwamm R_2 aber rund 0·1 g-Atom Wasserstoff auf 1 g-Atom Palladium[1]).

Innerhalb der angegebenen Grenzen sind für jede Temperatur die Quotienten $m : \sqrt{p}$ nicht streng, wie es die Gleichung verlangt, sondern nur annähernd konstant. Bei dem von Hoitsema untersuchten Palladiummohr schwanken die Werte unregelmässig, wie die Tabelle auf S. 40 seiner Arbeit erkennen lässt. Für den „hellgrauen" Palladiumschwamm R_2 von Roozeboom hat Hoitsema die Rechnung nicht durchgeführt. Da hier die Prüfung über einen viel grössern Druckbereich möglich ist, seien die Werte von p (mm Hg), m (g-Atome H_2 absorbiert von 1 g-Atom Palladium) und $m : \sqrt{p}$ auf Grund der Tabelle 5 von Hoitsema[2]) zusammengestellt. Die eingeklammerten Zahlen gehorchen der Gleichung nicht mehr.

[1]) Unsere eigenen Versuche (Tabelle 26) stehen mit dieser Annahme nicht in Widerspruch.

[2]) Die Tabelle 4 von Hoitsema (loc. cit. S. 23) enthält für den vorliegenden Zweck kaum brauchbare Zahlen, weil die niedrigen Drucke fehlen. Der darin untersuchte Palladiumschwamm R_1 verhielt sich, soweit sich erkennen lässt, ähnlich wie der Schwamm R_2 der Tabelle 5. Die in Tabelle 4 für 180° angegebenen Zahlen sind wohl sicher fehlerhaft.

Tabelle 25.

Messungen von **Roozeboom** an 4·212 g Palladiumschwamm R_2.

Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 25.

p	m	$\frac{m \cdot 10^3}{\sqrt{p}}$
	100°	
118	0·067	617
134	0·074	639
162	0·085	668
194	0·097	[697]
	120°	
181	0·065	484
206	0·072	502
262	0·082	509
328	0·093	513
355	0·109	[579]
	130°	
220	0·064	432
250	0·071	449
320	0·081	453
407	0·091	451
468	0·105	[486]
471	0·128	[590]

p	m	$\frac{m \cdot 10^3}{\sqrt{p}}$
	140°	
261	0·063	390
299	0·070	405
383	0·079	404
490	0·089	402
601	0·102	416
620	0·124	[498]
747	0·346	[1270]
	150°	
307	0·062	354
349	0·069	369
452	0·078	367
679	0·086	330
715	0·098	367
797	0·119	[421]
	160°	
357	0·060	318
403	0·067	334
516	0·075	330
661	0·084	327
827	0·095	330
998	0·114	[363]
1060	0·153	[470]

p	m	$\frac{m \cdot 10^3}{\sqrt{p}}$
	170°	
417	0·059	289
458	0·066	308
586	0·073	301
753	0·082	299
949	0·092	299
1190	0·108	313
1355	0·144	[392]
	180°	
518	0·064	276
666	0·072	279
846	0·079	271
1071	0·089	272
1366	0·103	279
	190°	
577	0·063	262
740	0·070	257
928	0·077	253
1188	0·086	249
1534	0·098	250

In der Tabelle wachsen die Quotienten $\frac{m}{\sqrt{p}}$ bei Temperaturen von 100—140° mit steigendem Druck, bei 150—180° sind die Abweichungen unregelmässig, bei 190° fallen die Quotienten bei zunehmendem Druck.

Hoitsema hat die an verschiedenen Palladiumproben erhaltenen Druckabsorptionskurven (Isothermen) zum Teil in die gleichen Diagramme eingetragen. In den Fig. 7 und 8 seiner Arbeit zeigt sich, dass die Kurven gleicher Temperatur sich ein- oder zweimal schneiden. Das Absorptionsvermögen zweier Palladiumproben kann also bei ein oder zwei Drucken gleich werden, während es bei allen andern Drucken verschieden ist, wobei es von der Grösse des Druckes abhängt, welche von beiden Proben unter gleichen Bedingungen mehr Wasserstoff absorbiert[1]).

[1]) Haben die Isothermen zwei Schnittpunkte, so folgt, dass die eine Palladiumprobe nur in einem mittlern Druckintervall ein höheres Absorptionsvermögen besitzt

Wir haben die Beziehungen zwischen Druck und Absorption an denselben drei Palladiummohrproben *a*, *b* und *c* bereits untersucht, die schon im ersten Teil dieser Arbeit erwähnt sind. Mit dem Mohr *c* wurden nur einige Messungen bei 0° ausgeführt; sie ergaben in Übereinstimmung mit Roozebooms Resultaten, dass sich zwischen 200 und 760 mm *Hg* die Absorption nur wenig ändert[1]); die Werte liegen auf dem Kurventeil III der Isotherme. Mohr *a* und *b* wurden zunächst bei 100° und sodann bei höhern Temperaturen untersucht, ohne dass der Mohr vorher über die Versuchstemperatur erhitzt war. Von den bei

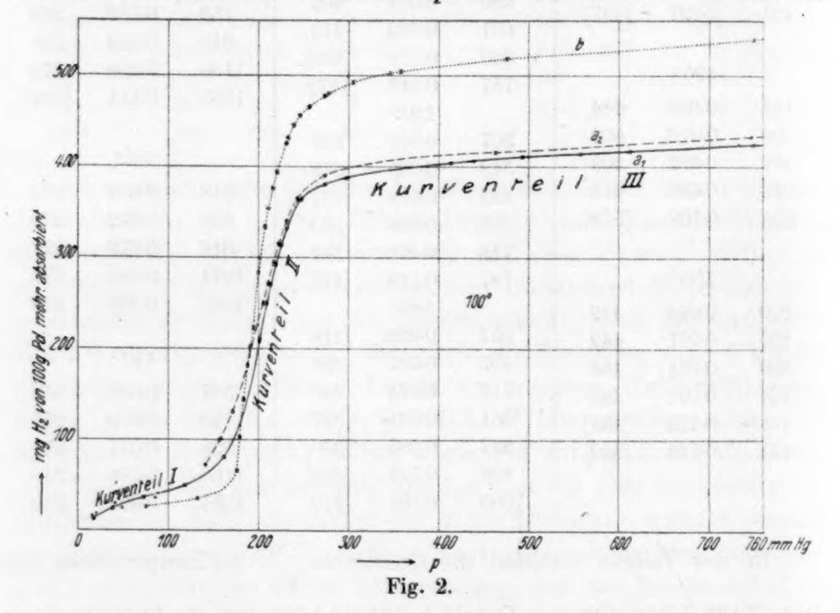


Fig. 2.

100° erhaltenen Zahlen sind nur die niedrigsten in die Tabelle 26 aufgenommen, die übrigen sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Kurve a_1 und a_2 geben zwei unmittelbar nacheinander mit Mohr *a* ausgeführte Messungsreihen wieder, Kurve *b* bezieht sich auf Mohr *b*. Während die Unterschiede im Verlauf von a_1 und a_2 wohl nur durch Ungenauigkeiten verursacht sind, weicht Kurve *b* stark ab, sie schneidet

als die andere, während sich das Verhältnis bei höhern und bei tiefern Drucken umkehrt.

[1]) 0·5 g Palladiummohr absorbierten bei:

758 mm : 33·4 ccm H_2
205 „ 31·8 „

Über die Resultate von Roozeboom vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 25 (1895) Tabelle 5.

die anderen nahe bei 180 mm. Bei diesem Druck absorbierten *a* und *b* gleiche Menge Wasserstoff, bei höhern Drucken hatte *b* das grössere Absorptionsvermögen, bei tiefern Drucken Mohr *a*.

In der Tabelle 26 finden sich die Werte von *p*, *m* (in ccm H_2 absorbiert von dem angewandten Gewicht Palladiummohr) und die Quotienten $\frac{m}{\sqrt{p}}$. Die Zahlen sind nach der zeitlichen Reihenfolge der Messungen angeordnet.

Die Zusammenstellung der Quotienten zeigt, dass die Gleichung $m = K\sqrt{p}$ bei 100° für Mohr *a* und *b* bis etwa 100 und 140 mm annähernd gültig war, von 137° an aufwärts aber mindestens bis zum Atmosphärendruck, der bei den Versuchen nicht überschritten wurde. Mit wachsendem Druck steigen bei 138° und 183° die Quotienten wie gewöhnlich an, bei 221° (und 279°) aber fallen sie bei Mohr *a* und Mohr *b* ab.

Tabelle 26[1]).
(Müller, S. 64—74),
2·357 Mohr *a*.

p	m	$\frac{m}{\sqrt{p}}$	p	m	$\frac{m}{\sqrt{p}}$
	100°			221°	
18	4·53	1·07	739	11·01	0·405
[19	3·94	0·90]	446	9·03	0·428
21	4·39	0·96	351	8·25	0·440
41·5	6·36	0·99	512	9·54	0·421
42	6·82	1·05	229	7·01	0·463
50·5	7·10	1·00	188	6·56	0·478
73	9·21	1·08	286	7·71	0·455
86	9·44	1·02	138	5·87	0·499
119	12·93	1·18	119	5·52	0·506
162·5	21·17	1·67	178	6·32	0·474
	183°			279°	
755	12·95	0·471	744	7·65	0·280
572	11·12	0·464	459	6·36	0·297
500	10·35	0·463	373	5·86	0·304
639	11·72	0·464	335	5·64	0·308
305·5	7·81	0·447	202·5	4·52	0·317
259·5	7·19	0·446	179·5	4·33	0·323
335	8·20	0·448	151	3·88	0·316
171	5·83	0·446			
116	4·72	0·438			
93	4·16	0·431			

[1]) Vgl. Teil I, Tabelle 13 und 14.

2·262 g Mohr *b*.

p	m	$\frac{m}{\sqrt{p}}$	p	m	$\frac{m}{\sqrt{p}}$
	100°		104	4·62	0·453
75	6·83	0·79	757	14·60	0·529
134	8·88	0·76	611	12·30	0·498
175	16·32	1·23	51	2·99	0·419
			40	2·73	0·431
	138°			221°	
757	14·59	0·529			
495	10·53	0·474	754	6·94	0·253
395	9·11	0·459	754	6·89	0·251
354	8·54	0·454	545	6·02	0·258
380	8·91	0·457	408	5·35	0·265
270	7·32	0·446	329	4·94	0·272
215	6·49	0·443	359	5·10	0·269
178	5·95	0·446	242	4·37	0·281
145	5·35	0·444	186	3·97	0·291

Mohr *a* wurde nun zunächst auf 620° etwa 6 Stunden in Wasserstoff erhitzt, und dann ein Druckversuch bei 439° gemacht.

Tabelle 27 *a*[1]).

2·36 Mohr *a*

439°

p	m	$m:\sqrt{p}$
758	3·47	0·126
435	2·55	0·122
308	2·18	0·124
218	1·77	0·121
177	1·54	0·116

Nachdem die gleiche Probe *a* wiederholt bei 1000° in Wasserstoff, Stickstoff und im Vakuum geglüht war, wurden die Versuche bei 439° und 221° wiederholt.

Tabelle 27 *b*[1]).

2·36 Mohr *a*.

p	m	$m:\sqrt{p}$	p	m	$m:\sqrt{p}$
	439°			221°	
759	2·72	0·099	737	6·45	0·238
460	2·03	0·094	514·5	5·19	0·229
382·5	1·84	0·094	404	4·42	0·222
298	1·63	0·094	340	3·79	0·205
759	2·79	1·013	737	6·29	0·231
			408	4·22	0·209
			737	6·25	0·230

[1]) Vgl. Teil I Tabelle 13.

Durch das Glühen ist das Absorptionsvermögen des nun in „Schwamm“ übergegangenen Palladiummohrs *a* stark herabgesetzt, aber die Beziehung zwischen Druck und absorbierter Menge ist in dem untersuchten Druckintervall die gleiche geblieben, doch steigen die Quotienten $\frac{m}{\sqrt{p}}$ mit wachsendem Druck jetzt auch bei 221°.

Das Ergebnis lässt sich auch so aussprechen; die Gleichung $L_p = K\sqrt{p}$ gilt annähernd für den ungeglühten Palladiummohr und für den geglühten Palladiumschwamm, der Wert von K aber wird durch den Glühprozess herabgesetzt.

Die vorstehenden Versuche stehen durchaus im Einklang mit der Angabe von Hoitsema, dass der Verlauf der Isothermen von der Natur der Palladiumprobe abhängig ist. Insbesondere ändert sich der Geltungsbereich der Gleichung: $m = k\sqrt{p}$ von Präparat zu Präparat, und daher auch die Temperatur, bei der er den Atmosphärendruck erreicht. Die tiefste Temperatur, für die bis zum Druck von 760 mm *Hg* die Quadratwurzelbeziehung annähernd galt, lag

für den Palladiummohr *H*
von Hoitsema (vgl. Tabelle 24, S. 468): oberhalb 200°
für den Palladiumschwamm R_2
von Roozeboom (vgl. Tabelle 25, S. 469): bei etwa 150°
für den Palladiummohr *b*
dieser Arbeit (vgl. Tabelle 26, S. 471): bei etwa 138°

Messungen bei sehr niedrigen Wasserstoffdrucken hat bisher nur Valentiner[1]) angestellt. Aus seinen mit Palladiumschwamm ausgeführten Versuchen folgt, dass die einfache Quadratwurzelbeziehung zwischen + 20° und — 185° für kleine Drucke (0·01—1·5 mm *Hg*) nicht gültig ist, und dass das Absorptionsvermögen auch hier abhängt von der Natur des Palladiums.

Ein Vergleich aller bisher genauer untersuchten Palladiumproben kann sich nur auf 100° und höhere Temperaturen beziehen, denn unterhalb 100° sind die Versuche an kompaktem Palladium zu wenig zahlreich und ergiebig[2]). Mit dieser Einschränkung lassen sich für das Wasserstoffaufnahmevermögen aller Palladiumproben folgende gemeinsame Eigenschaften feststellen:

[1]) Verh. d. d. physik. Ges. **13**, 1003 (1911).

[2]) Eine neuerdings von Holt, Edgar und Firth (Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 526 (1913), Fig. 4, Kurve *AC*) für 16° mit Palladiumblech bestimmte Isotherme hat den Typus der Isothermen von Hoitsema, weicht aber im einzelnen sehr weit von diesen ab.

1. die charakteristische, von Troost und Hautefeuille, und genauer von Hoitsema ermittelte Gestalt der Druckabsorptionskurven (Isothermen);

2. die (annähernde) Proportionalität zwischen absorbierter Wasserstoffmenge und der Quadratwurzel aus dem Gasdruck auf dem Kurventeil I der Isothermen, für einen Druckbereich, der mit steigender Temperatur wächst;

3. die Gestalt der Temperaturabsorptionskurven (Isobaren) für Wasserstoff von Atmosphärendruck (vgl. Teil I, Fig. 3 u. 4).

Die qualitative Gleichartigkeit des Verhaltens aller Palladiumproben berechtigt zu dem Schluss, dass auch der Absorptionsvorgang bei allen im wesentlichen der gleiche ist. Es folgt daraus, dass Palladiummohr und -schwamm den Wasserstoff zum grössten Teil ebenso in homogener Lösung aufnehmen wie das kompakte Metall. Bei tiefen Temperaturen spielt vielleicht auch die Oberflächenadsorption eine wesentliche Rolle; die schon erwähnten Versuche von Valentiner und die Messungen von Paal und Gerum[1]) an kolloidem Palladium scheinen dafür zu sprechen.

Im ersten Teil dieser Arbeit sind die Absorptionskurven verschiedener Palladiumproben für Wasserstoff von Atmosphärendruck von 0 bis 200° gezeichnet worden[2]). Betrachtet man sie im Zusammenhange mit den Isothermen von Hoitsema, so findet man, dass die Kurven der Fig. 4 sich auf Werte beziehen, die streng genommen nicht miteinander vergleichbar sind, weil sie ganz verschiedenen Teilen der Isothermen angehören. Während die oberhalb 0° zunächst langsam abfallenden Absorptionszahlen auf den Kurventeilen III der Isothermen liegen, gelangt man in der Nähe von 140° zu Zahlen, die den Kurventeilen I der Isothermen entstammen. Da der Verlauf der Isothermen und ihrer einzelnen Teile von der Natur des Palladiums abhängig ist, so sind es auch die in Fig. 3 und 4 gezeichneten Kurven, insbesondere wird deutlich, warum das Temperaturintervall der raschen Löslichkeitsabnahme bei verschiedenen Palladiumproben sich verschieben kann. Seine Lage ist aber auch bei einer und derselben Palladiumprobe verschieden, je nach der Grösse des Drucks, für den die Isobare gezeichnet wird. Aus den Isothermen von Hoitsema lässt sich ohne weiteres ablesen, dass für kleiner werdende Drucke der steile Abfall der Isobaren sich zu immer tiefern Temperaturen verschiebt, für 100 mm *Hg* liegt er beispielsweise für alle untersuchten Proben unterhalb 100°.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 805 u. 818 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, **122f.** (1914), Fig. 3 u. 4.

Die für den Wasserstoffdruck von einer Atmosphäre erhaltenen Kurven haben kürzlich in einer Arbeit von Andrew und Holt[1]) durch Messung der bei der Wasserstoffaufnahme und -abgabe auftretenden thermischen Effekte erneute Bestätigung erfahren. Die thermischen Effekte fallen in das Temperaturgebiet der raschen Änderung des Absorptionsvermögens[2]) (100—135°); sie sind abhängig von der Natur des Palladiums, und es ist kein Zweifel, dass sie durch Änderungen des Wasserstoffdrucks verschoben werden müssen. Andrew und Holt haben beim Erhitzen und Abkühlen von reinem Palladium auch in vacuo schwache thermische Effekte erhalten, die auf eine polymorphe Umwandlung des Palladiums in der Nähe von 150° hindeuten. Im Anschluss an ihre Arbeit hat F. Halla[3]) die Annahme gemacht, dass das Palladium nahe bei 150° einen Umwandlungspunkt hat, oberhalb dessen die „amorphe α-Modifikation" beständig ist, während bei tiefern Temperaturen die „kristalline β-Modifikation" stabil ist. Nach allem, was wir über den amorphen Zustand wissen, ist es ausgeschlossen, dass die amorphe Modifikation eines Stoffs unterhalb des Schmelzpunkts neben der kristallinen als stabile Form auftritt. Aber das Vorhandensein einer enantiomorphen Umwandlung ist sehr wohl möglich, und vielleicht kommen dabei die beiden bekannten dimorphen Formen des Palladiums in Betracht. Aus den vorangehenden Betrachtungen ergibt sich jedoch, dass der Beweis für das Bestehen eines Umwandlungspunkts sich nicht auf die rasche Abnahme des Wasserstoffabsorptionsvermögens oberhalb 100° und die entsprechenden thermischen Effekte stützen kann[4]). Denn die Lage des kritischen Temperaturintervalls ist abhängig nicht nur von der Natur des Palladiums sondern auch von der Grösse des Drucks, und der fast eine Unstetigkeit vortäuschende Steilabfall der Isobaren wird bedingt durch die eigentümliche Form der Isothermen, deren Reihenfolge in den Diagrammen von Hoitsema nirgends eine sprunghafte Änderung aufweist. Wenn also das Palladium in der Nähe von 150° eine polymorphe Umwandlung erfährt, so hat sie auf das Wasserstoffabsorptionsvermögen des Metalls jedenfalls nur geringen Einfluss.

Alle bisher für Palladiummohr und -schwamm gezeichneten Iso-

[1]) Proceed. Roy. Soc. London Ser. A. **89**, 170 (1913).

[2]) Die eigentümliche Verschiebung der thermischen Effekte beim Wiedererhitzen eines in Wasserstoff abgekühlten und längere Zeit aufbewahrten Palladiums wird, wie die Verfasser richtig vermuten, durch eine Art Inaktivwerden des Palladiums verursacht. Auf den hierher gehörigen Versuch von F. Müller (Dissert. Leipzig, 1911) werde ich im dritten Teil zurückkommen.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 496 (1914).

[4]) Vgl. Halla l. c.

baren und Isothermen der Absorption beziehen sich auf schlecht definierte Präparate, die in ihrem Verhalten zwar qualitativ ähnlich sind, niemals aber quantitativ übereinstimmen. Im ersten Teil dieser Arbeit ist die Vermutung ausgesprochen, dass Palladiummohr und -schwamm als Gemische wechselnder Mengen von amorphem[1]) und kristallinem Metall aufzufassen sind. Die amorphe Modifikation ist für alle Temperaturen unter dem Schmelzpunkt die unbeständige, beim Glühen geht sie allmählich in die kristalline Form über. Nimmt man die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung hinzu, so erscheinen die amorphe und die kristalline Modifikation des Palladiums als Lösungsmittel von verschiedenem Lösungsvermögen für Wasserstoff, und zwar löst die amorphe Form bei Temperaturen und Drucken, für welche die Quadratwurzelbeziehung gilt[2]), unter gleichen Bedingungen mehr Wasserstoff als die kristalline. Erst bei tiefen Temperaturen (unterhalb 100°) spielt vielleicht auch die relative Oberfläche der Palladiumpräparate eine wesentliche Rolle. Dass für die beiden Modifikationen des Palladiums ähnliche Beziehungen zwischen Wasserstoffabsorption, Gasdruck und Temperatur bestehen, ist nicht auffallend. Denn die für Metallgaslösungen geltenden Regelmässigkeiten sind in hohem Masse unabhängig sowohl von der chemischen Natur der Gase und Metalle, wie von dem Aggregatzustande und von polymorphen Umwandlungen[3]) des lösenden Metalls.

Wir kennen bisher nur die kristalline Form des Palladiums in dem chemisch reinen kompakten Metall. Wenn es gelänge, auch die vermutete amorphe Modifikation rein darzustellen, so könnte man vielleicht die mannigfaltigen Absorptionskurven beliebiger Präparate von Palladiummohr und -schwamm alle auf die Kurven der beiden Palladiumformen zurückführen.

Für weitere Untersuchungen über das System Palladium-Wasserstoff scheinen deshalb besonders zwei Wege aussichtsreich zu sein: der eine führt über die experimentelle Prüfung des gut definierten kompakten Palladiums bei hohen Wasserstoffdrucken, der andere muss in

---

[1]) An den folgenden Betrachtungen würde sich nichts Wesentliches ändern, wenn an Stelle der amorphen eine zweite monotrope kristallinische Modifikation des Palladiums angenommen würde.

[2]) Für andere Drucke und Temperaturen sind nur wenige und nicht eindeutige Vergleichswerte vorhanden; zwischen 20 und 100° stimmen bei Atmosphärendruck die höchsten Absorptionszahlen für Palladiumfolie mit denen für Mohr und Schwamm auffallend überein [vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 123 (1914), Fig. 4]. — Beachtenswert sind die niedrigen Absorptionszahlen des Palladiumschwamms R_2 zwischen 0 und 100° (vgl. Kurve 3 in derselben Figur).

[3]) Vgl. S. 466 und Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 602 (1911).

die „Natur“ des Palladiums eindringen. Wir bezeichnen damit die zunächst zufällige Beschaffenheit eines Palladiumpräparats, die durch seine Darstellung, sein Alter, kurz durch seine „Vorgeschichte“ bedingt wird. Bis jetzt ist der schon von Hoitsema vermutete Einfluss des Glühens auf das Absorptionsvermögen des Palladiummohrs die einzige auf diesem Gebiet experimentell gesicherte Tatsache. Es steht mit der „Natur“ des Palladiums ähnlich wie mit der Wirksamkeit vieler fester Katalysatoren, von der wir auch nicht viel mehr wissen, als dass sie von der „Vorgeschichte“ des Katalysators abhängig ist.

Zusammenfassung.

Die Beziehungen zwischen absorbierter Wasserstoffmenge und Wasserstoffdruck wurden an verschiedenen Palladiumpräparaten und bei verschiedenen konstanten Temperaturen untersucht. Die Drucke lagen zwischen 1 und 760 mm *Hg*.

1. Bei technischem und chemisch reinem Palladiumdraht ist zwischen 138° und 820° die bei konstanter Temperatur von der Gewichtseinheit absorbierte Wasserstoffmenge L_p annähernd der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck p proportional. Doch gilt die Gleichung:

$$L_p = K\sqrt{p} \tag{1}$$

nicht streng. Vielmehr steigen die Quotienten $\frac{L_p}{\sqrt{p}}$ mit wachsendem Druck regelmässig an. Die genauere Untersuchung zeigte, dass die Ergebnisse sich durch die Gleichung:

$$L_p = k_1\sqrt{p} + k_2 p \tag{2}$$

darstellen lassen. Darin sind k_1 und k_2 von der Temperatur abhängige Konstanten. Die Gleichung kann physikalisch so gedeutet werden, dass sich die Wasserstoffmoleküle in der Gasphase und in der Lösung im Dissociationsgleichgewicht mit den Atomen befinden, und dass für Moleküle und Atome das Henrysche Gesetz gilt. Die für den gelösten Wasserstoff berechnete Dissociationskonstante war zwischen 300° und 820° annähernd gleich, bei 138° aber wesentlich kleiner. — Es wurde darauf hingewiesen, dass Gleichung (2) und die daran geknüpften theoretischen Erwägungen für höhere Wasserstoffdrucke nicht gültig sind, und dass eine befriedigende Erklärung für den eigentümlichen Verlauf der von Troost und Hautefeuille und genauer von Hoitsema ermittelten Isothermen noch fehlt.

Die von der Gewichtseinheit Palladiumdraht absorbierte Wasserstoffmenge wird nur durch Gasdruck und Temperatur bestimmt und ist unabhängig von der Grösse der Drahtoberfläche. Deshalb ist die Ab-

sorption von Wasserstoff durch Palladiumdraht ein echter Lösungsvorgang (vgl. Teil I).

2. Die Isothermen des Palladiummohrs und -schwamms sind denen des kompakten Palladiums ähnlich, ihr Verlauf im einzelnen ist aber von Präparat zu Präparat verschieden und von der Natur des Palladiums abhängig. Für niedrige Wasserstoffdrucke und -konzentrationen ist die absorbierte Menge der Quadratwurzel aus dem Druck annähernd proportional. Die Quadratwurzelbeziehung behält ihre Gültigkeit, auch wenn das Absorptionsvermögen eines Palladiummohrs durch Glühen herabgesetzt wird. Diese Ergebnisse bestätigen und erweitern die ältern Angaben von Hoitsema. Aus der qualitativen Ähnlichkeit der Absorptionskurven aller Palladiumsorten wird der Schluss gezogen, dass bei 100° und höhern Temperaturen auch Palladiummohr und -schwamm den Wasserstoff zum grössten Teil homogen lösen. Bei tiefen Temperaturen hat vielleicht die Oberflächenadsorption an der Wasserstoffaufnahme einen erheblichen Anteil. Die im ersten Teil dieser Arbeit ausgesprochene Annahme, dass Palladiummohr und -schwamm je nach ihrer Vorgeschichte aus wechselnden Mengen von amorphem und kristallinischem Metall bestehen, ist mit den vorstehenden Ergebnissen wohl vereinbar. Die beiden Modifikationen erscheinen als Lösungsmittel mit verschiedenem Lösungsvermögen für Wasserstoff. Es steht im Einklang mit dem gleichartigen Verhalten aller Metallgaslösungen, dass die Beziehungen zwischen Absorption, Druck und Temperatur bei den beiden Formen des Palladiums sehr ähnliche sind.

3. Eine sinngemässe Betrachtung der Absorptionsisobaren und -isothermen des Systems Palladium-Wasserstoff ergibt keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer enantiomorphen Umwandlung des Metalls in der Nähe von 150°.

Leipzig, den 26. Juni 1914.

Studien zur chemischen Affinität. IX.

Die allotrope Zinnumwandlung.

Von

J. N. Brönsted.

(Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 5. 14.)

Einleitung.

Die von Cohen[1]) genau untersuchte Umwandlung $Sn_{\text{grau}} \rightleftarrows Sn_{\text{weiss}}$ ist ein interessantes, typisches Beispiel der Grundstoffallotropie. Eine nähere thermodynamische Untersuchung dieser Umwandlung scheint aussichtsvoll, da es möglich ist, bei Temperaturen, die nur wenig über der Umwandlungstemperatur 19° liegen, die Umwandlung: $Sn_{\text{grau}} \rightarrow Sn_{\text{weiss}}$ praktisch durchzuführen, während umgekehrt bei niedrigeren Temperaturen die beiden Modifikationen genügend lange existieren können. Eine direkte Messung der Umwandlungswärme und der spezifischen Wärmen kann also ausgeführt werden, und der Wert der Umwandlungsaffinität wird dann ebenfalls mit Hilfe der Umwandlungstemperatur für verschiedene Temperaturen zu berechnen sein.

Als ich diese Untersuchung anfing, lagen ferner einige Bestimmungen der spezifischen Wärmen vor, die mit der van't Hoff-Thomsenschen Regel[2]) in Widerspruch standen. Daraus würde aber für die U- und A-Kurven, d. h. für die Temperaturabhängigkeit der Umwandlungswärme und Umwandlungsaffinität, ein sehr komplizierter Verlauf folgen, wenn man nicht die Gültigkeit des Nernstschen Theorems für diesen Fall in Abrede stellen wollte. Weitere Untersuchungen waren also auch deshalb zur Klärung der Frage notwendig.

1. Die Umwandlungswärme.

Zur Bestimmung der Umwandlungswärme wurde die direkte Methode benutzt, bei welcher die Wärmetönung der einfachen Umwand-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 601 (1899); **33**, 57 (1900); **35**, 588 (1900); **36**, 523 (1901); **48**, 243 (1904).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 714 (1912).

lung von grauem Zinn in weisses im Kupferkalorimeter ermittelt wurde. Dasselbe Kalorimeter und dieselbe Messanordnung wie bei meinen Untersuchungen über die spezifische Wärme[1]) wurde hier verwendet, nur war es natürlich notwendig, das Kalorimeter bei einer Temperatur zu haben, wo die Umwandlung des grauen Zinns mit genügender Geschwindigkeit verläuft. Es wurden Versuche bei 45° und 58° ausgeführt. Auch bei diesen Temperaturen schwankte die Temperatur des Thermostaten nur um 0·01°, eine Änderung, die in dem gut isolierten Kalorimeter gar nicht bemerkbar war.

Etwa 40 g der beiden Modifikationen wurden im Silbergefäss auf 0° abgekühlt und, wie in der früheren Arbeit angegeben, in das Kalorimeter gebracht. Für das weisse Zinn erhält man in dieser Weise einfach eine Bestimmung der spezifischen Wärme. Wenn graues Zinn genommen wird, zeigt sich der stattfindenden Umwandlung entsprechend eine viel grössere Wärmeabsorption. Die Differenz der mit gleichen Mengen der beiden Modifikationen ausgeführten Versuche ergibt die Umwandlungswärme bei $t = 0°$, unabhängig von der Temperatur des Kalorimeters.

In Tabelle 1 sind die gefundenen Werte verzeichnet. t ist die Temperatur des Kalorimeters, U die gefundene Umwandlungswärme für 1 g Zinn.

Tabelle 1.

Wärmeabsorption in g-kal. bei der Umwandlung von 1 g grauem Zinn in weisses bei 0°.

t	U
44·98	4·45
45·19	4·44
58·14	4·44
57·94	4·54
Mittel:	4·47

Aus dem Mittel der vier gut übereinstimmenden Einzelwerte berechnet sich die Umwandlungswärme von einem Grammatom Zinn bei $t = 0°$:

$$U = 532 \text{ kal.}$$

Frühere kalorimetrische Bestimmungen der Umwandlungswärme sind nicht vorhanden. Von E. Cohen[2]) und von Julius Meyer[3]) sind aber elektrometrische Messungen der Kombination:

$$Sn_{weiss} \mid Sn\text{-Salzlösung} \mid Sn_{grau}$$

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 714 (1912).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 623 (1899).

[3]) Verh. d. Ges. d. Naturf. und Ärzte zu Meran 1905, III, S. 94 (zit. n. E. Cohen).

ausgeführt worden, aus welchen die Wärmetönung der elektromotorisch wirksamen Umwandlung zu berechnen ist. Cohen gibt nicht die direkt gemessenen E. M. K. an, sondern die daraus berechneten elektrolytischen Lösungsspannungen. Aus diesen ergibt sich bei der Umwandlungstemperatur $\frac{d\pi}{dT} = 0{\cdot}000054$ Volt und somit für die atomare Umwandlungswärme $U = 730$ kal.

Cohen scheint aber selbst diesem Wert kein besonderes Gewicht beizulegen, denn er führt in den Abschnitt: Zinn im Lehrbuch von Abegg und Auerbach nicht den seinigen, sondern den von Julius Meyer gefundenen Wert ein. Die Arbeit von Meyer war mir nicht im Original zugänglich. In dem „Lehrbuch der allgemeinen Chemie" von F. W. Küster und A. Thiel[1]) ist aber als Ergebnis der Arbeit der Wert $\frac{d\pi}{dT} = 0{\cdot}000084$ Volt angeführt, woraus für ein g-Atom Zinn die Umwandlungswärme $U = 1130$ kal. folgt.

Die indirekte elektrometrische Methode hat also in beiden Fällen Werte geliefert, die beträchtlich zu gross sind, und wir können hieraus schliessen, dass die angewandten Zinnelemente nicht einwandsfrei funktionieren. Ich habe selbst versucht, meinen kalorimetrisch gefundenen Wert durch elektrometrische Messungen zu bestätigen. Die Versuche waren aber erfolglos. In den mit den beiden Zinnmodifikationen und wässerigen oder alkoholischen Stannochloridlösungen aufgebauten Elementen zeigte sich sogar immer die Richtung des Temperaturkoeffizienten zwischen 20° und —20° der von der Theorie geforderten entgegengesetzt. Da aber die gesuchte Wärmetönung durch die kalorimetrischen Messungen genügend sicher gestellt ist, habe ich die Natur der hier auftretenden Komplikationen nicht weiter verfolgt.

2. Die spezifischen Wärmen.

a) Die spezifischen Wärmen bei $t = 10^0$. Für diese Temperaturen habe ich früher[2]) folgende Werte für weisses und graues Zinn gefunden:

$$c_w = 0{\cdot}05382$$
$$c_g = 0{\cdot}04962$$

oder für die Atomwärmen:

$$C_w = 6{\cdot}408$$
$$C_g = 5{\cdot}908.$$

[1]) Bd. II, S. 903 (1914).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 714 (1912).

Diese Zahlen stimmen mit der van 't Hoff-Thomsenschen Regel überein, nach welcher die bei höherer Temperatur stabile, oder die unter Wärmeabsorption gebildete Modifikation die grösste spezifische Wärme haben soll. Sie stimmen aber mit der Richarzschen Regel[1]) nicht. Da eine Übereinstimmung mit dieser Regel früher von Wigand[2]) gefunden worden war, hat dieser Forscher nun Messungen ausgeführt[3]) und dabei Zahlen gefunden, die mit den meinigen im grossen und ganzen übereinstimmen. Jedenfalls kommt nach Wigands neuen Messungen dem weissen Zinn ein bedeutend grösserer Wert zu als dem grauen, wie folgende an verschiedenen Präparaten mit dem Eiskalorimeter ausgeführte Bestimmungen zeigen:

$$C_w = 0{\cdot}0528, \quad 0{\cdot}0523$$

$$C_g = 0{\cdot}0510, \quad 0{\cdot}0511, \quad 0{\cdot}484.$$

Nach einer ganz andern Methode habe ich aber, wie unten näher beschrieben ist, Zahlen für die beiden Modifikationen gefunden, die mit den von mir früher mit dem Kupferkalorimeter gefundenen völlig übereinstimmen, und die Richtigkeit dieser Werte kann somit nicht mehr bezweifelt werden.

b) Die spezifischen Wärmen bei niedriger Temperatur. Unter den verschiedenen Methoden, die zur Bestimmung von spezifischen Wärmen bei niedriger Temperatur angewandt worden sind, wurde die von Nernst-Eucken[4]) ausgearbeitete Methode bei diesen Messungen vorgezogen, weil sie den Vorzug grosser Einfachheit mit der Möglichkeit, sehr genaue Bestimmungen ausführen zu können, vereinigt. Auch der Umstand, dass durch diese Methode die wahren spezifischen Wärmen bei den betreffenden Temperaturen und nicht wie bei den übrigen Methoden die mittlern zwischen zwei Temperaturgrenzen bestimmt werden, ist ein wesentlicher Vorteil.

Als Kalorimeter diente bei meinen Versuchen ein Silbergefäss, das etwa 150 g graues Zinn fassen konnte. Im Innern des Kalorimeters befand sich, auf ein Silberrohr gewickelt, die Platindrahtspirale, die sowohl als Thermometer wie als Erwärmungsdraht diente. Der Widerstand derselben betrug bei 0°: 32·724 Ohm. Das Kalorimeter wurde zuerst mit grauem Zinn gefüllt und dann mit Woodschem Metall luftdicht zugelötet. Wenn die Versuche mit der grauen Modifikation beendet waren,

[1]) Ann. d. Phys. [3], **48**, 708 (1893); **67**, 707 (1899).

[2]) Ann. d. Phys. [4], **22**, 64 (1907).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 38 (1914).

[4]) A. Eucken, Physik. Zeitschr. **10**, 586 (1909). W. Nernst, Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 1910, 262.

wurde das Kalorimeter mit Inhalt ungeöffnet eine Stunde auf 60° erhitzt, wobei die Umwandlung in weisses Zinn sich vollzieht. Das in dieser Weise hergestellte weisse Zinn war bei der Temperatur der flüssigen Luft vollkommen beständig, bei ÷ 80° wandelte es sich aber langsam in graues Zinn um, so dass es hier nötig war, unumwandeltes weisses Zinn zu verwenden. Bei Versuchen bei 0° und in flüssiger Luft zeigten sich die beiden Präparate von weissem Zinn identisch.

Die dem Kalorimeter zugeführte Wärmemenge wurde aus der Spannung der angewendeten Akkumulatorenbatterie — die nach der Kompensationsmethode gemessen wurde — und der Stromstärke und Stromzeit berechnet. Um nicht nötig zu haben, die Spannung während des eigentlichen Versuchs zu messen, war die Batterie längere Zeit, bevor die konstante Spannung erreicht war, durch einen Widerstand von sehr nahe derselben Grösse wie der Widerstand der Erwärmungsspirale geschlossen worden. Mittels eines Umschalters wurde dann beim Beginn des Versuchs der Strom in das Kalorimeter geschaltet, wobei gleichzeitig der elektromagnetische Schreibapparat eines Chronographen betätigt wurde. Die Stromzeit schwankte je nach der Temperatur der Platinspirale und der angewandten Spannung zwischen 30 und 150 Sek. und konnte auf 0·05 Sek. genau abgelesen werden.

Die Temperaturmessung geschah mittels der Wheatstoneschen Brückenanordnung und mit einem Einthoven-Edelmannschen Saitengalvanometer als Nullinstrument. Der Stromschluss im Kreise war automatisch, etwa 40 mal in einer Minute, und jeder Stromstoss dauerte nur etwa 0·01 Sek. Durch eine besondere Einrichtung waren die die Beobachtungen beim Saitengalvanometer störenden Induktionsströme vermieden.

Zum Eichen des Platinthermometers wurde bei niedrigern Temperaturen das Stockesche Sauerstoffthermometer angewandt, wobei die von Siemens[1]) bestimmte Dampfdruckkurve des flüssigen Sauerstoffs zur Verwendung kam.

Tabelle 2 enthält die Mittelwerte von ca. 40 Einzelbestimmungen (Mittelabweichung ca. 1 %).

In der ersten Kolonne dieser Tabelle steht die Temperatur, in der zweiten und dritten stehen die für weisses, bzw. graues Zinn gefundenen Werte der Atomwärme. Die bei den höchsten Temperaturen gefundenen Zahlen stimmen mit den früher gefundenen bei $T = 283: C_w = 6·41$, $C_g = 5·91$ sehr gut überein.

[1]) Ann. d. Phys. [4] **42**, 882 (1913).

Tabelle 2.

Atomwärme von grauem (C_g) und weissem Zinn (C_w).

T	C_w (exp.)	C_g (exp.)	C_g (ber.)
79·8	4·64	3·80	3·80
87·3	4·87	4·07	4·07
94·8	5·07	4·30	4·31
194·9	6·20	5·66	5·60
197·2	6·23	5·71	5·64
205·2	6·25	5·75	5·69
248·4	6·36	5·87	5·86
256·4	6·37	5·88	5·88
264·3	6·38	5·89	5·90
273·0	6·39	5·90	5·93
288·1	6·40	5·91	5·97

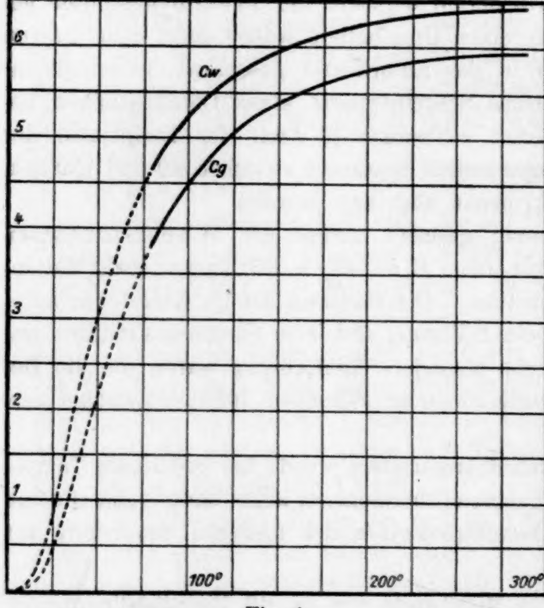


Fig. 1.

Die Zahlen sind in nebenstehender Figur durch die voll ausgezogenen Kurven dargestellt. Wir sehen, wie die Kurve für graues Zinn bei allen untersuchten Temperaturen weit unterhalb der Kurve für weisses Zinn liegt, und dass die Differenz mit sinkender Temperatur beträchtlich anwächst. Der Verlauf der Kurven ist dem für andere Metalle gefundenen durchaus ähnlich, und es liegt nahe, zu untersuchen, ob die für andere Metalle gültigen Funktionen auch hier Anwendung finden können.

Ein Vergleich der von Debye[1]) und von Nernst und Lindemann[2]) aufgestellten Formeln für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme hat gezeigt, dass die Funktionen bei höherer Tempe-

[1]) Ann. d. Physik. [4] **39**, 803 (1912).

[2]) Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. **1911**, 494.

ratur praktisch zusammenfallen, dass aber bei niedriger Temperatur die Formel von Debye besser, und zwar im allgemeinen sehr gut mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt[1]). Der Vergleich mit den experimentellen Werten ist aber nicht direkt möglich, da die Formel nur die C_v-Werte, d. h. die Atomwärmen bei konstantem Volumen gibt, während direkt natürlich C_p-Werte: Atomwärmen bei konstantem Druck gefunden werden. Die notwendigen thermodynamischen Daten zu einer Umrechnung sind nicht vorhanden. Wir können aber mit Nernst und Lindemann[2]) annehmen, dass die Differenz der Atomwärmen durch die Beziehung: $C_p - C_v = k \,.\, C_p^2 T$ dargestellt werden kann, und erhalten dann folgendes Resultat.

Zur Darstellung der Atomwärmen C_p suchen wir den von Debye angegebenen Ausdruck für C_v in Verbindung mit dem oben genannten Korrektionsglied anzuwenden. Wir erhalten dann:

$$C_p = 3\,R\left[\frac{12}{x}\int\limits_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}\right] + k\,C_p^2\,T$$

wo $x = \frac{\Theta}{T}$, und Θ und eine für jede Substanz charakteristische Konstante ist. In diesem Ausdruck sind die Grössen Θ und k aus den experimentellen C_p-Werten zu ermitteln.

In der Tat finden wir für graues Zinn, wenn $\Theta = 253$ und $k = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ eingesetzt wird, Zahlen, die mit den gefundenen übereinstimmen, wie die in vierter Kolonne der Tabelle 2 unter C_g (ber.) angeführten Zahlen erweisen[3]). Für weisses ist es aber nicht möglich, mit Hilfe von einigermassen plausiblen Werten für Θ und k eine Formel zu finden, die mit den Versuchen stimmt. Dies kann aber nicht wundern, da die Theorie von Debye im allgemeinen nur bei regulären Kristallen sich als gültig gezeigt hat. Es muss vielmehr für die graue, ebenfalls nicht reguläre Modifikation als unentschieden betrachtet werden, ob die mit der Debyeschen Formel gefundene Übereinstimmung eine reale Bedeutung besitzt oder nicht.

Für die Berechnung der U- und A-kurven ist die Frage natürlich belanglos, da wir hier nur Ansätze brauchen, die den tatsächlichen

---

[1]) Nernst u. Lindemann, Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. **1912**, 1160; Nernst u. Schwers, ebenda **1914**, 355; Eucken u. Schwers, Verh. d. d. phys. Ges. **15**, 518 (1913).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **17**, 817 (1911).

[3]) Bei der Berechnung wurden die von Debye (loc. cit.) und Nernst, Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 1912, 1172 angeführten Tabellen angewandt.

Verlauf der spezifischen Wärmen oder ihrer Differenz bei wechselnder Temperatur ausdrücken.

3. Die Temperaturabhängigkeit der Umwandlungswärme und Umwandlungsaffinität.

Zwischen $T = 80^0$ und $T = 288^0$ sind die spezifischen Wärmen C_p nach dem im vorigen Abschnitte Mitgeteilten bekannt. Für die Berechnung der U-Kurven, d. h. den Zusammenhang zwischen Umwandlungswärme und Temperatur, brauchen wir nur die Differenz: $C_w - C_g$ zu kennen. Diese Differenz kann durch die Formel:

$$C_w - C_g = 0{\cdot}49 + 3{\cdot}25 \,.\, 10^{-8} (300 - T)^3 \tag{1}$$

zwischen 80° und 300° dargestellt werden, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht.

Tabelle 3.

T	$C_w - C_g$ (exp.)	$C_w - C_g$ (ber.)	T	$C_w - C_g$ (exp.)	$C_w - C_g$ (ber.)
79·8	0·84	0·84	248·4	0·49	0·49
87·3	0·80	0·80	256·4	0·49	0·49
94·8	0·77	0·77	264·3	0·49	0·49
193·9	0·54	0·53	273·0	0·49	0·49
197·2	0·52	0·52	288·1	0·49	0·49
205·2	0·50	0·52			

Für die Umwandlung $Sn_{weiss} \rightarrow Sn_{grau}$ ergibt sich

$$U_{292} - U_{80} = \int_{80}^{292} (C_w - C_g)\, dT$$

oder durch Integration, und wenn wir die Umwandlungswärmen $U_{273} = 532$ kal. einführen:

$$U = 332{\cdot}4 + 1{\cdot}365\, T - 4{\cdot}37 \,.\, 10^{-3}\, T^2 + 9{\cdot}72 \,.\, 10^{-6}\, T^3 - 8{\cdot}1 \,.\, 10^{-9}\, T^4. \tag{2}$$

Dieser Ausdruck gibt den experimentell bestimmten Verlauf der U-Kurve zwischen 80° und der Umwandlungstemperatur 292° in kal. an.

Die Berechnung der A-Kurve, die die Abhängigkeit der Umwandlungsaffinität A von der Temperatur angibt, geschieht nun leicht mittels des zweiten Hauptsatzes:

$$T \frac{dA}{dT} = A - U,$$

indem wir für die Umwandlungstemperatur $T = 292^0$ den Wert $A = 0$ einsetzen. Wir finden dann:

$$\left. \begin{aligned} A = 332{\cdot}4 - 3{\cdot}143\, T \log^{10} T + 5{\cdot}677\, T + 4{\cdot}37 \,.\, 10^{-3}\, T^2 \\ - 4{\cdot}86 \,.\, 10^{-6}\, T^3 + 2{\cdot}7 \,.\, 10^{-9}\, T^4 \end{aligned} \right\}, \tag{3}$$

und diese Gleichung gibt dann die Umwandlungsaffinitäten an, die ohne besondere Annahmen als thermodynamische Folge der Versuchsresultate sich ergeben.

Die aus (2) und (3) berechneten Werte sind für einige Temperaturen unten zusammengestellt und in Fig. 2 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 4.

Atomare Umwandlungswärme und -affinität in g-kal. bei dem Vorgang:
$Sn_{\text{weiss}} \rightarrow Sn_{\text{grau}}$.

T	U	A	$U-A$
80	418	334	84
100	434	311	123
200	495	162	333
273	532	34	498
292	541	0	541

Die bei der Umwandlungstemperatur auftretende Differenz zwischen U und A: 541 kal. ist somit bei der Temperatur der flüssigen Luft auf eine viel kleinere Grösse reduziert worden. Für die vollständige Berechnung der Kurven bis zum absoluten Nullpunkt reichen aber die Daten nicht aus, da die spezifischen Wärmen bei den sehr niedrigen Temperaturen (flüssiger Wasserstoff) nicht bestimmt worden sind. Ich habe jedoch die Rechnungen bis zum absoluten Nullpunkt fortgesetzt mit Hilfe einiger Annahmen über den Verlauf der spezifischen Wärmen, die zwar nicht zwingend sind, aus denen aber andererseits nach dem, was über den Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen im allgemeinen bekannt ist,

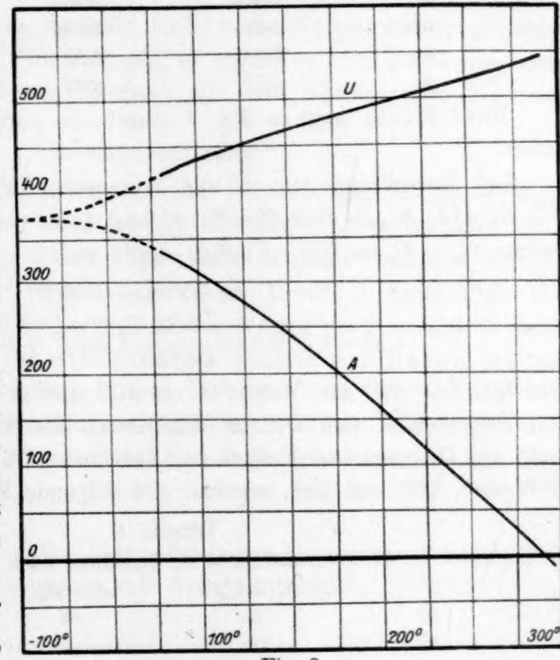


Fig. 2.

mit grosser Annäherung die richtigen Werte für A und U bis zum absoluten Nullpunkt hervorgehen müssen.

Da die Debyesche Formel besonders bei den tiefsten Temperaturen sich als zutreffend erwiesen hat, habe ich angenommen, dass die spezifischen Wärmen der Zinnmodifikationen durch diese Formel zwischen 0 und 60° sich darstellen lassen. Wir können in diesem Temperaturbereich $C_v = C_p$ setzen. $C_w - C_g$ muss somit bis 60° mit der Temperatur ansteigen, während diese Differenz oberhalb 80° nach den Messungen mit steigender Temperatur vermindert wird. Wir setzen daher $C_w - C_g$ = konstant zwischen 60 und 80°, und zwar nach Formel (1):

$$C_w - C_g = 0{\cdot}84.$$

Wenn wir nun für graues Zinn den oben angeführten Wert $\Theta = 253$ in die Debyesche Formel einsetzen, so folgen hieraus für weisses Zinn $\Theta = 198$ und folgende Werte der Atomwärmen:

Tabelle 5.

Atomwärmen von Zinnmodifikationen, berechnet nach Debye.

T	Sn_w ($\Theta = 198$)	Sn_g ($\Theta = 253$)	Differenz
20	0·469	0·228	0·241
30	1·30	0·744	0·556
40	2·235	1·42	0·815
60	3·65	2·82	0·83

Diese Zahlen sind in Fig. 1 durch die punktierten Kurven angegeben.

Zur Berechnung von U und A zwischen 60 und 80° setzen wir $U_{80} = 418$, $A_{80} = 334$ (Tabelle 4) und nach der oben genannten Annahme $C_w - C_g = 0{\cdot}84$. Hieraus ergibt sich:

$$U = 350{\cdot}8 + 0{\cdot}84\, T$$

$$A = 350{\cdot}8 - \frac{0{\cdot}84}{0{\cdot}4343}\, T \,{}^{10}\!\log T + 3{\cdot}47\, T,$$

was für $T = 60°$ die Werte: $U = 401$ und $A = 353$ liefert.

Zwischen 0 und 60° ist schliesslich die Wärmetönung $U - U_0$ nach der Debyeschen Formel zu berechnen[1]). Mit den oben benutzten Θ-Werten, 253 und 198, ergeben sich folgende Werte von $U - U_0$.

Tabelle 6.

$U - U_0$ und $A - A_0$ berechnet nach Debye.

T	$U - U_0$	$A - A_0$	Differenz
30	5	− 2	7
40	12	− 6	18
60	30	− 18	48

[1]) Bei der Berechnung ist die bei Nernst, Sitzungsber. d. preuss. Akad. 1912, S. 1172 angeführte Tabelle benutzt.

Somit folgt für die Umwandlungswärme beim absoluten Nullpunkt $U_0 = U_{60} - 30$ oder:

$$U_0 = 371 \text{ kal.}$$

Der Berechnung der Umwandlungsaffinität zwischen 0 und 60° legen wir diesen Wert $U_0 = A_0 = 371$ kal. zugrunde. Durch Einführung des Nernstschen Theorems finden wir die in Tabelle 6 angeführten Werte für $A - A_0$, d. h. für 60°: $A - A_0 = -18$. Für A_{60} folgt somit: $A_{60} = U_0 - 18 = 353$ kal. oder:

$$A_{80} = 334 \text{ kal.}$$

Dieser Wert stimmt vollkommen mit dem oben angeführten für diese Temperatur thermodynamisch bestimmten A_{80}-Wert überein. Für die Umwandlungstemperatur ergibt sich dann natürlich auch $A = 0$, wenn zwischen 80 und 292° die thermodynamisch berechnete A-Kurve (3) angewandt wird.

Wir können dieses Ergebnis auch folgendermassen ausdrücken: Wenn wir annehmen, dass $\frac{dU}{dT}$ zwischen 60 und 80° einen konstanten Wert besitzt, und ferner, dass die Debyesche Formel der spezifischen Wärmen bis $T = 60°$ Gültigkeit hat, so ergibt sich für den Verlauf der U- und A-Kurven Übereinstimmung mit dem Nernstschen Theorem.

Zusammenfassung.

1. Die Wärmeentwicklung bei der Umwandlung $Sn_{\text{weiss}} \rightarrow Sn_{\text{grau}}$ hat für ein Grammatom bei $T = 273$ den Wert $U = 532$ g-kal.

2. Die spezifischen Wärmen der beiden Zinnmodifikationen wurden zwischen 80 und 273° (absolut) gemessen (Tabelle 2, Seite 484). Die Zahlen stimmen mit den früher gefundenen Werten bei $T = 283$ überein.

3. Mit Annahme der Gültigkeit der Formel von Debye für die spezifische Wärme zwischen 0 und 60°, wo dann für weisses und graues Zinn die Θ-Werte 198, bzw. 253 einzuführen sind, ergibt sich für den Verlauf der U- und A-Kurven Übereinstimmung mit dem Nernstschen Theorem.

Bei der Ausführung der hier mitgeteilten Messungen hat mich Frl. cand. polyt. Agnes Petersen aufs beste unterstützt.

Kopenhagen, den 16. Mai 1914.

Über eine die innere Ausdehnungsarbeit bei Erwärmung von Flüssigkeiten betreffende Gesetzmässigkeit und über das Verhältnis der spezifischen Wärmen von Flüssigkeiten.

Von

F. A. Schulze.

(Eingegangen am 25. 5. 14.)

Herr F. Richarz machte mich freundlichst auf eine in dem kürzlich erschienenen Heft 2 dieser Zeitschrift enthaltene Abhandlung von D. Tyrer[1]) aufmerksam. Herr Tyrer teilt darin die interessante Gesetzmässigkeit mit, dass für eine Anzahl (7) von Flüssigkeiten das Produkt aus dem Molekulargewicht und der Differenz der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen, $M(c_p - c_v)$, einem konstanten Wert nahe kommt, der um 10 kal. herum liegt.

Ich möchte mir erlauben, darauf hinzuweisen, dass ich[2]) bereits vor Herrn Tyrer im Mai vorigen Jahrs dieselbe interessante und auffallende Gesetzmässigkeit an einer wesentlich grösseren Anzahl von Flüssigkeiten gefunden und mit einem Beweise veröffentlicht habe. Da diese Veröffentlichung sich an nicht bequem zugängiger Stelle befindet, so sei es mir gestattet, den wesentlichen Inhalt mit einigen Erweiterungen hier wiederzugeben.

I. Die Konstanz von $M(c_p - c_v)$.

Zur Berechnung von $c_p - c_v$ benutzte ich, wie auch Herr Tyrer, die aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgende Beziehung

$$c_p - c_v = -\frac{T}{J}\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta},$$ (J das mechanische Wärmeäquivalent), die man

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 169 (1914).

[2]) Sitzungsber. d. Ges. zur Bef. d. ges. Naturw. in Marburg a. L. **1913**, S. 53–66. (Sitzung vom 7. Mai 1913).

bei Einführung des Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ und der isothermen Kompressibilität $k_i = -\frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$ auch schreiben kann: $c_p - c_v = \frac{T\alpha^2}{Jk_i} v_0$; α und k_i sind natürlich für die betreffenden Werte von Temperatur und Druck zu nehmen. (Wird die Kompressibilität definiert durch $k' = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta$, der Ausdehnungskoeffizient durch $\alpha' = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$, so ist $c_p - c_v = \frac{T\alpha'^2}{Jk_i'} v$, wo v das zur Temperatur T und dem Druck p gehörige spezifische Volumen ist.)

In den folgenden Tabellen sind nun die von mir in der zitierten Abhandlung angegebenen nochmals durchgerechneten Werte von $M(c_p - c_v)$, sowie einige noch neu berechnete angeführt. Die Tabellen enthalten ausser den Werten des Molekulargewichts M, die Temperatur t in Celsiusgraden, $c_p - c_v$, $\frac{c_p}{c_v}$, $M(c_p - c_v)$, ferner im Hinblick auf die theoretische Begründung der Konstanz von $M(c_p - c_v)$ die absolute kritische Temperatur T_k, sowie der Wert der reduzierten Temperatur $\frac{T}{T_k}$[1].

In Tabelle 1 sind diejenigen Flüssigkeiten, für die das Gesetz $M(c_p - c_v) =$ konst. befriedigend erfüllt ist, in Tabelle 2 die entsprechenden Werte für die Reihe der normalen Paraffine von Pentan bis Hexadekan zusammengestellt; Tabelle 3 endlich umfasst diejenigen Substanzen, welche eklatante Ausnahmen der Regel $M(c_p - c_v) =$ konst. zeigen.

Die Daten sind meistens der neuesten Auflage des Tabellenwerkes von Landolt-Börnstein-Roth entnommen.

Tabelle 1 und 3 sind mit geringen Änderungen und Zusätzen meiner zitierten Abhandlung in den Marburger Sitzungsberichten vom Mai vorigen Jahres entnommen. Tabelle 2 ist neu hinzugefügt; die Daten sind den Versuchen von A. Bartoli und E. Stracciati[2] entnommen, die nur zum Teil in den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth enthalten sind.

---

[1] In der Veröffentlichung in den Marburger Sitzungsberichten ist statt dessen diejenige Temperatur t in Celsiusgraden angegeben, welche der reduzierten Temperatur $\frac{1}{2}$ entspricht. Die hier benutzte direkte Angabe des Wertes der reduzierten Temperatur dürfte jedoch übersichtlicher und zweckmässiger sein.

[2] Mem. della R. Accad. dei Lincei [3] **19**, 842 (1883); Beiblätter d. Ann. d. Phys. **40**, 147 (1884).

Tabelle 1.

Substanz	M	t	$c_p - c_v$	$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$	$M(c_p - c_v)$	T_k	$\tau = \frac{T}{T_k}$
Aceton	58	20°	0·162	1·44	9·4	510	0·57
Essigsäure	60	0	0·187	1·67	10·6	595	0·46
Salpetersäure	63	16	0·160	1·36	10·1	—	—
Äthylchlorid	64	0	0·195	1·83	12·5	456	0·58
Äthylacetat	72	20	0·129	1·37	9·3	523	0·56
Methylacetat	74	14	0·136	—	10·1	507	0·57
„	„	100	0·146	—	10·8	„	0·73
Äthyläther	74	15	0·144	1·37	10·6	467	0·61
Benzol	78	6	0·127	1·44	9·9	562	0·50
„	„	50	0·140	1·45	10·9	„	0·57
„	„	79	0·143	1·43	11·1	„	0·63
Äthylnitrat	91	0	0·106	—	9·6	—	—
Toluol	92	0	0·113	1·45	10·4	594	0·46
„	„	66	0·115	1·31	10·6	„	0·57
„	„	100	0·116	1·27	10·7	„	0·63
Fluorbenzol	92	14	0·103	—	9·9	560	0·51
„	„	35	0·101	—	9·7	„	0·55
„	„	100	0·112	—	10·8	„	0·67
Äthylenchlorid	98	10	0·105	1·50	10·3	561	0·51
„	„	75	0·100	1·45	9·8	„	0·62
Methylbutyrat	102	10	0·106	—	10·8	554	0·51
„	„	62	0·124	—	12·4	„	0·61
Xylol	106	0	0·105	1·35	9·8	619	0·44
„	„	100	0·108	—	11·4	„	0·60
Äthylbromid	109	10	0·100	1·87	10·9	499	0·56
Chlorbenzol	112·5	13	0·088	1·30	9·9	633	0·45
„	„	35	0·088	1·37	9·9	„	0·49
„	„	100	0·087	1·47	9·9	„	0·59
Chloroform	119	15	0·074	1·36	8·8	533	0·54
Cymol	134	0	0·084	—	11·2	652	0·42
„	„	100	0·096	—	12·9	„	0·57
Äthyljodid	156	10	0·065	1·65	10·1	554	0·51
C_2Cl_4	166	10	0·062	—	10·3	606	0·47
„	„	58·5	0·079	—	13·1	„	0·55
„	„	98	0·075	—	12·4	„	0·61

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, hat das Produkt $M(c_p - c_v)$, also die molekulare innere Ausdehnungsarbeit bei Erwärmung um 1°, für alle 20 Flüssigkeiten, gegenüber 7, die Tyrer anführt, annähernd denselben Wert von ungefähr 10 Kalorien. (Maximalwert 12·4, Minimalwert 8·8.) Eine wesentlich bessere Übereinstimmung ist kaum zu verlangen und zu erwarten, da namentlich die genaue Bestimmung der absoluten Kom-

Tabelle 2.

Substanz	M	t	$c_p - c_v$	$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$	$M(c_p - c_v)$	T_k	$\tau = \frac{T}{T_k}$
Pentan	72	0°	0·102	1·25	7·4	454	0·60
Hexan	86	23	0·122	1·32	10·4	522	0·57
Heptan	100	23	0·109	1·29	10·4	557	0·53
Oktan	114	23	0·0960	1·23	10·4	568	0·52
Nonan	128	23	0·0916	1·22	11·7	602	0·49
Dekan	142	23	0·0920	1·22	13·1	642	0·46
Undekan	156	23	0·0906	1·22	14·1	658	0·45
Dodekan	170	23	0·0930	1·22	15·8	661	0·45
Tridekan	184	23	0·0906	1·22	16·7	687	0·43
Tetradekan	198	23	0·0859	1·21	17·0	701	0·41
Pentadekan	212	23	0·0833	1·20	17·7	724	0·41
Hexadekan	226	23	0·0774	1·18	17·5	763	0·39

Tabelle 3.

Substanz	M	t	$c_p - c_v$	$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$	$M(c_p - c_v)$	T_k	$\tau = \frac{T}{T_k}$
Wasser	18	0°	0·0005	1·0005	0·0090	647	0·42
„	„	20	0·006	1·006	0·108	„	0·44
„	„	60	0·058	1·038	1·04	„	0·51
„	„	100	0·123	1·114	2·21	„	0·58
Methylalkohol	32	0	0·103	1·21	3·29	513	0·53
„	„	60	0·206	1·21	5·18	„	0·65
Äthylalkohol	46	0	0·099	1·22	4·53	516	0·53
„	„	40	0·110	1·21	5·06	„	0·61
„	„	80	0·131	1·20	6·03	„	0·68
Allylalkohol	58	10	0·115	1·24	6·67	545	0·52
Propylalkohol	60	0	0·056	1·12	3·37	537	0·51
„	„	50	0·124	1·21	7·40	„	0·60
„	„	100	0·179	1·21	10·7	„	0·69
Isopropylalkohol	60	20	0·084	1·24	8·2	516	0·56
Butylalkohol	74	17	0·067	1·15	4·96	544	0·53
Amylalkohol	88	0	0·082	1·20	7·23	621	0·44
„	„	60	0·090	1·15	7·90	„	0·54
„	„	100	0·097	1·13	8·50	„	0·61
Glycerin	92	20	0·056	1·21	5·15	—	—
Brom	80	0	0·048	1·81	3·84	575	0·48
Quecksilber	200	20	0·0041	1·14	0·82	1543	0·17
Kalium	39	67·6	0·020	1·11	0·79	—	—
„	„	90·0	0·020	1·11	0·83	—	—

pressibilität ausserordentlich schwierig ist, und Fehler von 10% wohl gelegentlich vorkommen mögen.

Alle in diesen Tabellen enthaltenen Flüssigkeiten (mit Ausnahme der Essigsäure und vielleicht der Salpetersäure) gehören zu den so-

genannten normalen Flüssigkeiten, für die keine Association der Moleküle zu grössern Komplexen angenommen wird.

Die Regel: $M(c_p - c_v) \cong$ konst. $\cong$ 10 kal. ist also für diese 20 nichtassociierenden Flüssigkeiten erfüllt.

Einen Übergang zu den Flüssigkeiten in Tabelle 3, bei denen die Grösse $M(c_p - c_v)$ gänzlich von 10 kal. abweichende und unregelmässige Werte zeigt, bieten die in Tabelle 2 angeführten Flüssigkeiten, die Reihe der normalen Paraffine vom Pentan bis zum Hexadekan.

Der Wert des Produkts $M(c_p - c_v)$ nimmt hier vom Pentan bis zum Hexadekan kontinuierlich von dem unternormalen Wert 7·5 bis zu dem beträchtlich übernormalen Wert 17·5 zu.

Wie endlich Tabelle 3 zeigt, ist die Regel $M(c_p - c_v) \cong 10$ garnicht erfüllt bei Wasser, den Alkoholen, sowie bei Brom, Quecksilber, Kalium. Wie ich schon in meiner vorigen Abhandlung hervorhob, ist also die Regel nicht erfüllt bei den associierenden Flüssigkeiten, Wasser und den Alkoholen. Auch sei hier gleich darauf aufmerksam gemacht, dass bei diesen Flüssigkeiten die relative Zunahme des Produkts $M(c_p - c_v)$ mit der Temperatur erheblich grösser ist als bei den Flüssigkeiten der Tabelle 1, für die $M(c_p - c_v)$ den Normalwert hat.

Theoretische Begründung der Konstanz von $M(c_p - c_v)$.

Eine theoretische Deutung sowohl der Konstanz von $M(c_p - c_v)$ für eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten, sowie der Ausnahmen dieser zunächst empirisch ermittelten Gesetzmässigkeit lässt sich nun auf folgende, das Gesetz der übereinstimmenden Zustände benutzenden Weise geben:

Wir nehmen als Ausgangspunkt wieder die schon benutzte Gleichung:

$$c_p - c_v = -\frac{T}{J} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta};$$

wofür man schreiben kann:

$$c_p - c_v = -\frac{T}{J} \frac{\left[\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p\right]^2 V}{\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta}.$$

Nach der Theorie der übereinstimmenden Zustände[1]) sind nun die

[1]) J. D. van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, 3. Aufl. Leipzig 1899. S. 161ff.

relativen Volumänderungen $\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p$, die Ausdehnungskoeffizienten, umgekehrt proportional der kritischen Temperatur T_k, wenn man die Substanzen bei übereinstimmenden Zuständen vergleicht. Ferner sind bei übereinstimmenden Zuständen die Kompressibilitäten $-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta$ dem kritischen Druck umgekehrt proportional.

Danach ist also $\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_p \cdot T_k = A$ und $\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial d}\right)_\vartheta \cdot p_k = B$, wo A und B Konstanten sind, so dass $c_p - c_v = -\frac{T}{J}\frac{A^2}{B}\frac{v p_k}{T_k^2}$, oder, wenn $-\frac{A^2}{JB}$ zu einer Konstanten C zusammengefasst wird, $c_p - c_v = C\frac{T}{T_k}\frac{v}{v_k}\frac{p_k v_k}{T_k}$.

Nun ist ferner $\frac{p_k v_k}{T_k}$ für alle Substanzen konstant[1]), wenn man unter v_k nicht wie hier das Volumen von 1 g, sondern von 1 Grammmolekül der Substanz versteht, d. h. es ist $\frac{p_k v_k}{T_k} M = D$, wo D eine Konstante ist. Setzt man noch $D.C = c$, so wird $M(c_p - c_v) = c\,\frac{T}{T_k}\cdot\frac{v}{v_k}$. Betrachten wir nun die Flüssigkeiten immer in übereinstimmenden Zuständen, so ist auch $\frac{T}{T_k}$ und $\frac{v}{v_k}$ konstant, so dass dann allgemein $M(c_p - c_v)$ konstant ist. Man kann somit die allgemeine Regel aussprechen:

In übereinstimmenden Zuständen, bei übereinstimmenden Werten von Temperatur und Druck, hat $M(c_p - c_v)$, d. h. die innere molekulare Arbeit bei Erwärmung um 1^0, für alle Flüssigkeiten denselben Wert.

Nun liegen, wie die sechste Kolumne der Tabelle 1 zeigt, für die Substanzen der Tabelle 1 die kritischen Temperaturen nicht sehr weit voneinander, um etwa 500^0, so dass also auch übereinstimmende Temperaturen einander nahe liegen, d. h. ungefähr gleichen Temperaturen der Celsiusskala entsprechen. Die letzte Kolumne gibt die reduzierten Temperaturen $\tau = \frac{T}{T_k}$ für die betreffenden Flüssigkeiten. Was die Forderung eines übereinstimmenden Wertes des Druckes anbetrifft, so kann, wie bekannt[2]), meist mit genügender Annäherung der Atmosphärendruck als solcher angesehen werden.

Hiermit ist also zunächst die empirisch für eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten gefundene Konstanz der Werte von $M(c_p - c_v)$ erklärt.

[1]) Vgl. B. J. P. Kuenen, Die Zustandsgleichung. Braunschweig 1907, S. 59.
[2]) v. d. Waals loc. cit.

Aber auch der Geltungsbereich dieser Regel und damit die Gründe für die gefundenen zum Teil erheblichen Abweichungen lassen sich nun leicht übersehen.

Diese Gründe können zweifacher Natur sein. Einmal gilt die Regel nur für übereinstimmende Zustände. Sie kann nicht gelten, wenn die Drucke und Temperaturen nicht gleiche Bruchteile der betreffenden kritischen Druck- und Temperaturwerte sind.

Die systematischen Abweichungen von dem Normalwert 10 kal., die $M(c_p - c_v)$ in den normalen Paraffinen mit steigendem Molekulargewicht nach Tabelle 2 zeigt, sind vielleicht darauf zurückzuführen, dass die Temperaturen nicht übereinstimmend sind.

Vom Pentan bis zum Hexadekan sinkt der für die Beobachtungstemperatur (23°) berechnete reduzierte Wert der kritischen Temperatur von 0·60 bis auf 0·39.

Anders liegt die Sache bei Wasser und den Alkoholen, die in Tabelle 3 angeführt sind. Der Wert der reduzierten Temperatur τ ist hier in der Grössenordnung derselbe wie für die Substanzen der Tabelle 1. Der Grund für die Abweichung von dem normalen Wert von $M(c_p - c_v)$ kann also nicht in nicht genügend übereinstimmenden Temperaturen liegen.

Der Grund der Abweichung liegt hier vielmehr jedenfalls, wie auch Tyrer annimmt, darin, dass diese Substanzen im flüssigen Zustand associiert sind, wie man aus mannigfachen andern anormalen Beziehungen schliesst, z. B. dem Verhalten zur Troutonschen Regel, der Temperaturabhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie, der anormalen Dispersion elektrischer Wellen[1]). Für solche associierende Flüssigkeiten hat $\frac{p_p v_k}{T_k} M$ nicht mehr den Normalwert[2]); also kann auch die abgeleitete Regel nicht mehr gelten, wie es gefunden wurde. Man könnte vielleicht versucht sein, aus dem Verhältnis des Wertes von $M(c_p - c_v)$ bei diesen Substanzen auf die Grösse der Association zu schliessen, doch sind diese Schlüsse wohl wenig sicher. Auch Tyrer weist darauf hin, dass man auf diese Weise bei Wasser zu einer ganz enorm grossen Association kommen würde; ja nach der Formel für $M(c_p - c_v)$, die das Quadrat des Ausdehnungskoeffiezienten im Zähler enthält, würde für 4°, wo der Ausdehnungskoeffizient Null ist, für das Molekulargewicht sogar der Wert unendlich herauskommen, ein Zeichen,

---

[1]) F. Eckert, Verh. d. D. physik. Ges. 1913, 307.

[2]) Vgl. z. B. J. P. Kuenen, loc. cit. S. 60.

dass hier noch andere nichtberücksichtigte unbekannte Einflüsse mitspielen. Immerhin sei darauf aufmerksam gemacht, dass die Temperaturabhängigkeit von $M(c_p - c_v)$ bei den Alkoholen erheblich grösser ist als bei den normalen Substanzen, bei welchen $c_p - c_v$ sich nur verhältnismässig wenig mit der Temperatur ändert. Das Ansteigen des Wertes von $M(c_p - c_v)$ mit der Temperatur bei den Alkoholen entspricht einer Abnahme der Association, wie sie auch aus andern analogen Erscheinungen, insbesondere dem Verhalten der Temperaturabhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie, gefolgert wird[1]. Auch quantitativ scheint ein gewisser Parallelismus zu bestehen.

Brom ist bereits im Dampfzustand zweiatomig, so dass wohl sicher auch Association im flüssigen Zustand anzunehmen ist.

Bei Quecksilber und Kalium endlich ist der Grund der Abweichung von $M(c_p - c_v)$ vom Normalwert nicht oder nur zum geringen Teil in Association zu suchen, sondern in dem Umstand, dass die reduzierte Temperatur weit kleiner ist, als für die Substanzen der Tabelle 1. Bei Kalium ist zwar die kritische Temperatur noch nicht bestimmt, sie liegt aber zweifellos sehr hoch. Der Wert 10 kal. für $M(c_p - c_v)$ würde für Quecksilber erst bei ca. 500° zu erwarten sein. Die Beobachtungsdaten reichen nicht aus, um diese Folgerung zu prüfen; auch ist es bei dem hohen Wert des kritischen Druckes ($p_k > 1000$ Atmosphären) recht bedenklich oder wohl direkt unzulässig, den Atmosphärendruck noch als übereinstimmenden Druck zu betrachten.

So sind sowohl die Gründe der Geltung wie der Nichterfüllung der Regel $M(c_p - c_v) =$ konst. gegeben. Eine direkte Ausnahme liegt nur in dem Verhalten der Essigsäure vor. Nach den sonstigen Erfahrungen ist für diese Association im flüssigen Zustand anzunehmen, während der Wert von $M(c_p - c_v)$ nach Tabelle 1 der normale ist. Den Grund hierfür vermag ich nicht anzugeben. Allerdings liegt die Bestimmung des einzigen mir bekannten Wertes der Kompressibilität schon ausserordentlich weit zurück[2]; da jedoch die in dieser Abhandlung ausserdem bestimmten Werte der Kompressibilität für andere Flüssigkeiten durch spätere Messungen bestätigt sind, so liegt kein Grund vor, diesen Wert anzuzweifeln. Immerhin ist eine Neubestimmung wünschenswert. Man könnte auch vielleicht daran denken, dass sich hier vielleicht zufällig, die beiden Ursachen der Abweichung vom Normalwert, nichtübereinstimmende Zustände und Association, kompensiert haben.

Da gegenüber der inneren bei Erwärmung zu leistenden Arbeit bei

---

[1] Vgl. z. B. J. P. Kuenen, loc. cit. S. 152ff.

[2] Colladon u. Sturm, Pogg. Ann. **12**, 39 (1828).

Flüssigkeiten infolge des kleinen Wertes des Ausdehnungskoeffizienten die hierbei zu leistende äussere Arbeit ganz ausserordentlich klein ist[1]) (sie beträgt z. B. für Quecksilber noch nicht $^1/_{10}$ Promille der innern Arbeit), so kann man das Resultat der vorstehenden Berechnungen folgendermassen aussprechen:

In übereinstimmenden Zuständen ist die zur Erwärmung um 1° zu leistende innere Arbeit für normale Flüssigkeiten, auf molekulare Mengen bezogen, annähernd gleich gross.

II. Vergleich der aus der Thermodynamik berechneten Werte von $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ (bzw. von c_v) mit den aus der Schallgeschwindigkeit experimentell gefundenen.

Eine Möglichkeit zur Prüfung der Werte von c_v, die sich aus der im vorigen Abschnitt zugrunde gelegten Formel der Thermodynamik $c_p - c_v = -\frac{T}{J}\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\vartheta}$ berechnen lassen, auf Grund experimenteller Daten, wodurch alle Überlegungen des vorigen Abschnittes an Sicherheit gewinnen, ist gegeben durch die Messung der Schallgeschwindigkeit V. Diese ist für Flüssigkeiten in bekannter Weise allgemein gegeben durch $V = \sqrt{\frac{c_p}{c_v}\frac{1}{k_{is}\cdot\varrho}}$, wo k_{is} die isotherme Kompressibilität, ϱ die Dichte ist. Daraus folgt (1). $\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = V^2 k_{is}\varrho$. Aus der obigen Formel für $c_p - c_v$ folgt (2). $\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p}{c_p - \frac{T\alpha^2}{Jk_{is}}v_0}$.

In den Tabellen ist meist k_{is} auf die Atmosphäre als Druckeinheit bezogen; so gemessen sei es mit k ohne Index bezeichnet. Es ist $k = k_{is}.1013300$; ferner ist $J = 419\cdot10^5$ Erg.

Aus (1), bzw. (2) wird dann:

$$(1')\ \varkappa = \frac{V^2 k.\varrho}{1013300} \text{ und } (2')\ \varkappa = \frac{c_p}{c_p - 0{\cdot}0242\,\frac{T\alpha^2}{k}v_0}.$$

Hierdurch ist also die Möglichkeit gegeben, den experimentell nach (1') mittels Schallgeschwindigkeit, Kompressibilität und Dichte bestimmten Wert von $\varkappa$ und damit von c_v, mit dem nach (2') aus der Thermo-

[1]) Vgl. hierzu z. B. M. Planck, Thermodynamik 3. Aufl. S. 126.

dynamik berechneten zu vergleichen. Ergibt sich Übereinstimmung, so ist damit einmal Sicherheit über die Zahlen des ersten Teiles dieser Abhandlung gegeben; ferner ist damit aber auch die Zuverlässigkeit der sehr erheblichen, an den Messungen der Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten anzubringenden Kortewegschen Korrektion[1]) gewährleistet, welche die elastische Nachgiebigkeit der Rohrwände in Rechnung zieht.

Ein Vergleich der beiden so berechneten Werte von $\varkappa$ ist insbesondere durch die zahlreichen Messungen der Schallgeschwindigkeit ermöglicht, die K. Dörsing[2]) und W. Schmidt[3]) ausgeführt haben.

Leider liegen nicht für alle diese Flüssigkeiten Bestimmungen der Kompressibilität vor; immerhin ist die Rechnung doch für die Mehrzahl möglich. Bei der verhältnismässig grossen Zahl von Einzelbestimmungen, die in die beiden Ausdrücke für $\varkappa$ eingehen, ist natürlich eine besonders gute Übereinstimmung nicht zu erwarten; namentlich sind die Werte von V, k und c_p öfters nicht genügend sicher bestimmt, so dass eine Abweichung von 5 bis 10% meist wohl auf mangelnde Genauigkeit der Versuchsdaten zurückzuführen sein wird. Die Rechnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; die Zahlen gelten für Zimmertemperatur.

Tabelle 4.

Substanz	$\varkappa$ nach (1′) aus der Schallgeschwindigkeit	$\varkappa$ nach (2′) aus der Thermodynamik
Schwefelkohlenstoff	1·50	1·59
Terpentinöl	1·20	1·29
Äthyläther	1·37	1·37
Benzol	1·37	1·44
Petroleum	1·23	1·27
Salpetersäure konz.	1·41	1·36
Schwefelsäure 70%	1·23	1·29
Äthylalkohol	1·25	1·22

Die Übereinstimmung ist befriedigend in Anbetracht der Schwierigkeit der Messungen. Für Chloroform ist zwar genau die Schallgeschwindigkeit bestimmt (von Dörsing zu 983 m/sec bei 15°); doch liegen für die Kompressibilität zwei ganz verschiedene Werte in der Literatur vor: $63{\cdot}5 . 10^{-6}$ und $120 . 10^{-6}$. Beide Werte scheinen aber unrichtig zu sein. Der erste ergibt nach (1′), bzw. (2′) die Werte $\varkappa = 2{\cdot}0$ (!); bzw. 0·90 (!); der zweite 1·36, bzw. 1·71.

[1]) D. Z. Korteweg, Wied. Ann. **5**, 525 (1878).
[2]) K. Dörsing, Inaug.-Diss. Bonn 1907; Ann. d. Physik [4] **25**, 227 (1908).
[3]) W. Schmidt, Wiener Ber. (IIa) **114**, 945 (1905).

Man kann versuchen, durch Kombination von (1') und (2') $\varkappa$ zu berechnen. Gleichsetzung der beiden Ausdrücke für $\varkappa$ gibt:

$$k = \frac{V^2 \varrho \; 0{\cdot}0242 \, T v_0 \alpha^2 + c_p}{V^2 c_p \varrho}.$$

Einsetzung der Werte liefert für Chloroform: $k = 101 \,.\, 10^{-6}$, also einen zwischen den beiden obigen gelegenen Wert. Eine Neubestimmung von k ist wünschenswert.

Eine wenn auch nicht sehr genaue Prüfungsmöglichkeit liegt ferner noch vor für eine Anzahl von wässerigen Lösungen, für die von W. Schmidt die Schallgeschwindigkeiten, von W. C. Röntgen und Schneider[1]) die relativen scheinbaren isothermen Kompressibilitäten w bestimmt sind. Aus ihnen sind die absoluten Kompressibilitäten k bestimmt als $k = 0{\cdot}0000438 \, w + 0{\cdot}0000029$. Die Unsicherheit für k beträgt jedenfalls nur wenige Prozente. Es kann sich natürlich nur um eine annähernde Prüfung handeln, da in den meisten Fällen die Lösungen nur wenig konzentriert waren. Man wird hier von einer Übereinstimmung nur insofern sprechen können, als die Zahlen für $\varkappa$ nach (1') und (2') berechnet nahe den Wert 1 haben müssen. Es ist darum auch z. B. bei $NaCl$ der Wert von $\varkappa$ für die verdünnteste Lösung beide Male $= 1{\cdot}00$ gesetzt, obwohl er sich durch die Rechnung um einige Prozente anders berechnet und für die konzentrierteren Lösungen dann die berechneten Zahlen noch auf den Wert 1·00 bei der geringsten Konzentration umgerechnet. Es waren bei diesen Berechnungen vielfach Interpolationen aus den direkten Messungen nötig.

Es wurde berechnet: für Na_2SO_4 10·22 %;
sowohl nach (1') als auch nach (2'): $\varkappa = 1{\cdot}02$;
für KNO_3 11·7 % aus der Schallgeschwindigkeit: $\varkappa = 0{\cdot}96$,
aus der Thermodynamik: $\varkappa = 1{\cdot}02$;
für KNO_3 8·84 % aus der Schallgeschwindigkeit
sowohl als aus der Thermodynamik: $\varkappa = 1{\cdot}02$.

Für $NaCl$ gilt folgende Tabelle:

Tabelle 5, $NaCl$.

%	$\varkappa$ nach (1') aus der Schallgeschwindigkeit	$\varkappa$ nach (2') aus der Thermodynamik
4·05	1·00	1·00
8·27	1·01	0·98
14·07	1·02	1·02
20·06	1·03	1·08
26·40	1·05	1·03

[1]) W. C. Röntgen und J. Schneider, Wied. Ann. **29**, 165 (1886).

Die Ergebnisse der Rechnung für Schwefelsäure sind in Tabelle 6 enthalten.

Tabelle 6, H_2SO_4.

%	$\varkappa$ nach (1') aus der Schallgeschwindigkeit	$\varkappa$ nach (2') aus der Thermodynamik
7	1·02	1·02
16·4	1·07	1·05
20	1·07	1·07
28·6	1·08	1·08
31·1	1·08	1·08
44·7	1·16	1·09
50·6	1·19	1·10
63·0	1·20	1·19
72	1·20	1·19
91·7	1·23	1·31

Dass sich für einige Werte von $\varkappa$ unmögliche Werte, nämlich kleiner als 1, berechnen, ist natürlich bedeutungslos, da Fehler von einigen Prozenten wohl vorkommen können.

Wasser.

Für Wasser ist insbesondere die Abhängigkeit von der Temperatur von Interesse. Die in vielen Lehrbüchern als ausgezeichnete Bestätigung der Theorie hervorgehobene Übereinstimmung der experimentell gefundenen Schallgeschwindigkeit im Wasser mit der nach der Formel $V = \sqrt{\frac{1}{\text{Kompressibilität mal Dichte}}}$ berechneten verlangt, um zwingend zu sein, dass bei der Beobachtungstemperatur der der Rechnung zugrunde gelegte aus den vorliegenden Messungen entnommene Wert der isothermen Kompressibilität mit dem Wert der adiabatischen Kompressibilität übereinstimmt. Denn in der eben genannten Formel für die Schallgeschwindigkeit ist die adiabatische Kompressibilität k_{ad} einzusetzen, die mit der isothermen Kompressibilität k_{is} durch die Beziehung $k_{ad} = \frac{k_{is}}{\varkappa}$ zusammenhängt.

Dies ist nun, wie die Rechnung zeigt, bei gewöhnlicher Temperatur bei Wasser in der Tat der Fall, da dann wegen des geringen Ausdehnungskoeffizienten c_p sehr nahe $= c_v$ ist. Dagegen erhält man für höhere Temperaturen merkliche Abweichungen der isothermen von der adiabatischen Kompressibilität. Tabelle 7 enthält für Wasser von 10 zu 10° die experimentell bestimmten isothermen Kompressibilitäten k_{is}, die nach (2') berechneten Werte von k, die aus k_{is} und $\varkappa$ berechneten

Werte der adiabatischen Kompressibilitäten $k_{ad} = \frac{k_{is}}{\varkappa}$, sowie die aus (1′) folgenden Werte der Schallgeschwindigkeit $V = \sqrt{\frac{1}{k_{ad} \cdot \varrho}}$, und in der letzten Kolumne die Werte der Schallgeschwindigkeit, wie sie sich ohne Berücksichtigung von $\varkappa$ ergeben als $V' = \sqrt{\frac{1}{k_{is} \cdot \varrho}}$.

Tabelle 7.

t	$k_{is} . 10^6$	$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ nach (2′)	$k_{ad} . 10^6$	$V = \sqrt{\frac{1}{k_{ad}\,\varrho}}$	$V' = \sqrt{\frac{1}{k_{is}\,\varrho}}$
0°	52·1	1·000	52·1	1405 m/sec	1405 m/sec
4	49·6	1·000	49·6	1425 „	1425 „
10	48·9	1·002	48·8	1454 „	1454 „
20	46·3	1·006	45·8	1489 „	1489 „
30	44·2	1·014	43·5	1531 „	1531 „
40	42·7	1·027	41·4	1571 „	1540 „
50	41·6	1·038	40·0	1602 „	1576 „
60	40·8	1·062	38·5	1642 „	1605 „
70	40·9	1·080	37·9	1661 „	1593 „
80	41·5	1·100	37·7	1661 „	1586 „
90	42·1	1·110	37·9	1667 „	1582 „
100	43·0	1·114	37·6	1678 „	1572 „

Der wirkliche Wert V der Schallgeschwindigkeit in Wasser nimmt danach ständig mit der Temperatur zu; nur ist der Anstieg in der Gegend von 70° sehr gering oder Null.

Im Gegensatz hierzu kommt man bei Nichtberücksichtigung von $\varkappa$ (V') zu der vielfach ausgesprochenen unrichtigen Folgerung, dass entsprechend dem Minimum der isothermen Kompressibilität bei ca. 65° die Schallgeschwindigkeit in Wasser etwa bei dieser Temperatur ein Maximum haben müsse.

Die einzige vorliegende Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Wasser durch W. Schmidt (l. c.) ergab allerdings ein Maximum bei 70°, doch fällt die Abweichung gegen die Werte bei hohen Temperaturen schon in die Beobachtungsfehler (— die Werte von V' differieren zwischen 50 und 100° ja nur um wenig über 1 % —), so dass dieses Maximum vielleicht nicht sicher ist. Auch sollten nach dem Prinzip der Methode die an Wasser gewonnenen Messresultate nur dazu dienen, aus ihnen die an allen Bestimmungen notwendige sehr erhebliche Korrektur für die aus den Versuchen folgende adiabatische Kompressibilität zu ermitteln.

Es sei auch darauf hingewiesen, dass die von Schmidt aus seinen Versuchen bei Wasser bei höheren Temperaturen ermittelten Korrekturen zu klein sind, da die isothermen Kompressibilitäten zugrunde werden, die bei 80° schon 10% grösser sind als die adiabatischen. Benutzt man die in der vorigen Tabelle angegebenen Werte der adiabatischen Kompressibilität, so erhält man (für die spezielle von Schmidt benutzte Glasröhre) andere, und zwar grössere Werte für die Korrekturen. Die Werte sind folgende (die zweite Zeile enthält die von Schmidt angegebenen):

Korrektur . 10^6	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
adiabatisch (*Schulze*)	27·9	29·1	30·1	30·9	31·9	32·8	33·9	35·4	37·6
isotherm (*Schmidt*)	27·6	28·5	28·8	29·2	29·6	29·8	30·1	31·2	

Hierdurch wird auch ein Teil der Diskrepanz der Korrekturwerte erklärt, die W. Schmidt bei Benzol bei höhern Temperaturen gegenüber den Korrekturen bei Wasser bei derselben Temperatur fand. Während sie für dieselben Temperaturen gleiche Werte haben sollten, fand sie Schmidt bei Benzol beträchtlich grösser als bei höhern Temperaturen. Dabei sind die wahren Werte von k_{ad} aus den isothermen k_{is} berechnet als $k_{ad} = \frac{k_{is}}{\varkappa}$, wo $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ nach (2′) berechnet ist.

Die direkt aus den Versuchen gefundenen Werte von k_{ad} für Benzol sind in der folgenden Tabelle mit k'_{ad} bezeichnet, die berechneten mit k_{ad}. Die Werte von $\varkappa$ habe ich nochmals berechnet (die von Schmidt berechneten sind in Klammern daneben gesetzt).

Temp.	$k_{is} \cdot 10^6$	$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$		$k_{ad} \cdot 10^6$		$k'_{ad} \cdot 10^6$	Korrektur $= 10^6 \cdot (k_{ad} - k'_{ad})$	
20°	91·3	1·48	(1·43)	61·6	(63·8)	92·8	— 31·2	(— 29·2)
40	105·1	1·47	(1·40)	71·7	(75·1)	107·6	— 35·9	(— 32·5)
60	117·1	1·43	(1·41)	81·7	(83·1)	126·8	— 45·1	(— 43·7)
70	124·8	1·42	(1·44)	88·2	(86·9)	137·9	— 49·7	(— 62·1)

Von 20 bis 70° nimmt also die Korrektur um 60% zu. Immerhin bleiben noch 43% unerklärt (gegen 52% bei W. Schmidt).

Besonders sei zum Schluss noch auf die Tatsache hingewiesen, dass der Wert von $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ bei Flüssigkeiten durchaus nicht, wie sehr vielfach angenommen wird, nur wenig grösser als 1 ist. Er ist bei manchen Flüssigkeiten sogar sehr viel grösser als 1 (siehe hierzu die Tabellen 1 bis 3). Für Äthylbromid hat er den hohen Wert 1·87 (für Brom 1·81), also grösser als bei einatomigen idealen Gasen.

Da nun bei Flüssigkeiten die Differenz $c_p - c_v$ in der Regel nicht

(wie bei den Gasen) durch die äussere Arbeit, sondern durch die Abhängigkeit der Energie vom Volumen bedingt ist[1]), so folgt, dass für sehr viele Flüssigkeiten, nämlich für alle, bei welchen $\varkappa$ wesentlich grösser als Eins ist, die Abhängigkeit der Energie vom Volumen von derselben Grössenordnung ist, wie die Abhängkeit von der Temperatur, wenn auch letztere immer überwiegt. Aber für einige Flüssigkeiten, wie Äthylbromid und Brom sind beide einander schon fast gleich.

Leider ist es augenblicklich nicht möglich, für die gefundene Gesetzmässigkeit eine Erklärung oder auch nur eine Veranschaulichung aus der kinetischen Theorie der Materie zu gewinnen. So gut wir im allgemeinen über die der Wärmebewegung entsprechenden Vorgänge bei Gasen durch die kinetische Gastheorie und auch in weitgehendem Masse bei festen Körpern qualitativ und quantitativ unterrichtet sind[2]), so fehlt es an irgendwelchen genauer präzisierten und quantitativ durchgeführten Versuchen zur Erklärung der thermischen Erscheinungen von Flüssigkeiten.

In der zitierten Abhandlung von F. Richarz ist eine nähere Erläuterung davon gegeben, wie man sich etwa den Bewegungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten vorzustellen hat. Nach seinen Ausführungen ist jedenfalls wohl sicher, dass die Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle insofern viel komplizierter zu behandeln ist, wie diejenige der Moleküle der gasförmigen und festen Körper, als diese beiden gewissermassen die idealen vereinfachten Grenzfälle der Bewegung der Moleküle flüssiger Körper vorstellen. In der Tat werden die flüssigen Körper ja einerseits, in der van der Waalsschen Theorie, als kontinuierlich in den gasförmigen Zustand überführbar, mit ihm in gewissem Sinn identisch betrachtet; anderseits stehen sie auch in naher Beziehung zu den festen Körpern, insofern ihre Moleküle sich im wesentlichen auch in grössern Zeiträumen, wie diejenigen der festen Körper, zwischen den Nachbarmolekülen um gewisse Gleichgewichtslagen umherbewegen, die aber gelegentlich andere Stellen einnehmen.

Endlich sei noch hervorgehoben, dass die Überlegungen der vorliegenden Abhandlung von der Quantentheorie der spezifischen Wärme nicht berührt werden und unabhängig von ihr Geltung behalten, da diese ja im allgemeinen erst bei wesentlich niedrigen Temperaturen ergänzend den kinetischen Betrachtungen an die Seite tritt und merkliche Abweichungen von ihnen herbeiführt.

---

[1]) Siehe hierzu M. Planck, Thermodynamik, 3. Aufl. S. 126 ff.

[2]) Siehe hierzu insbesondere die eingehende zusammenfassende Darstellung von F. Richarz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **58**, 356 (1908); **59**, 146 (1908).

Zusammenfassung.

Es wird in Übereinstimmung mit den von D. Tyrer gefundenen Resultaten gezeigt, dass für eine grosse Anzahl (20) von normalen Flüssigkeiten das Produkt aus dem Molekulargewicht und $c_p - c_v$ bei derselben Temperatur nahezu konstanten Wert hat, während bei den associierenden Flüssigkeiten, sowie einigen normalen Flüssigkeiten erhebliche Abweichungen von dieser Regel vorhanden sind.

Es wird eine Ableitung dieser Gesetzmässigkeit gegeben, aus der hervorgeht, dass sie nur für übereinstimmende reduzierte Temperatur und übereinstimmenden reduzierten Druck, sowie nur für normale nicht associierende Flüssigkeiten gelten kann. Es wird gezeigt, dass bei sehr vielen Flüssigkeiten der Wert von $\frac{c_p}{c_v}$ erheblich grösser als 1 ist, und dass befriedigende Übereinstimmung zwischen den aus der Thermodynamik berechenbaren und den aus der Schallgeschwindigkeit ermittelten Werten von $\frac{c_p}{c_v}$ besteht.

Marburg i. H., Physikalisches Institut der Universität.

Zusatz bei der Korrektur: Herr C. Drucker machte mich freundlichst auf eine Abhandlung von A. Ritzel[1]) aufmerksam, in der für die Kompressibilität von Essigsäure der Wert $87{\cdot}5 \,.\, 10^{-6}$ bei 25° angegeben ist, der beträchtlich grösser ist als der von mir benutzte von Colladon und Sturm gefundene Wert $40{\cdot}7 \,.\, 10^{-6}$. Danach berechnet sich für Essigsäure $c_p - c_v = 0{\cdot}089$ bei 25° (gegen 0·187) und $M(c_p - c_v) = 5{\cdot}3$ (gegen 10·6). Mithin gehört Essigsäure, wie bei ihrem sonstigen auf erhebliche Association hindeutenden Verhalten vermutet wurde (vgl. S. 493 unten), nicht in Tabelle 1, sondern in die Tabelle 3, welche die Flüssigkeiten mit abnormem Wert von $M(c_p - c_v)$ umfasst. Für $\varkappa$ berechnet sich 1·22 (gegen 1·67). Ferner bestätigt sich der von mir (vgl. S. 500 oben) vermutete Wert $101 \,.\, 10^{-6}$ für die Kompressibilität von Chloroform; nach A. Ritzel ist sie $103 \,.\, 10^{-6}$ bei 25°.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 327 (1907).

Bücherschau.

Investigación experimental sobre las corrientes de la turbulencia en tubos capilares. Por Trifon Ugarte. — Buenos Aires, 1913.

Dies ist eine Doktordissertation der Universität Buenos Aires, in welcher Untersuchungen über Turbulenzreibung mitgeteilt werden. Sie stellt sich als eine Fortsetzung der Arbeiten von Bose und Sorkau dar und ist auch unter der Leitung von Sorkau ausgeführt worden. Untersucht wurden Chloroform, Äthyläther, Aceton und Äthylacetat. *C. D.*

Über die Kalorimetrie der niedrigen Temperaturen von Prof. Dr. Tad. Estreicher (Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Band 20, Heft 10). Stuttgart. F. Enke, 1914.

In den letzten Jahren hat sich die Technik der Wärme und Temperaturmessungen bei sehr tiefen Temperaturen rasch entwickelt; eine kurze Darstellung dieser Entwicklung ist also von Nutzen, obwohl das Thema schon in grössern Werken gut behandelt ist. Das vorliegende Heft von Prof. Estreicher kann als eine vortreffliche Lösung der Aufgabe bezeichnet werden. Alle praktisch wichtigen Umstände werden knapp, aber klar und kritisch besprochen, theoretische Teile sind nur so weit vorhanden, als es die Begründung der experimentellen Verhältnisse verlangt. Behandelt werden spezifische Wärme, Verdampfungswärme und auch ganz kurz die Schmelzwärme, über die sich noch sehr wenig sagen lässt.

C. D.

Die Katalyse in der organischen Chemie von Paul Sabatier. Aus dem Französischen übersetzt von Dr. Hans Finkelstein. Akademische Verlags-Gesellschaft m. b. H. in Leipzig. Gr. 8°. 243 Seiten, Preis brosch. M. 10.—, geb. M. 11.50.

Das vorliegende Werk ist ein erster Versuch, die in der organischen Chemie mannigfach vorkommenden katalytischen Reaktionen systematisch zu ordnen und von einem einheitlichen Standpunkt aus zu besprechen. Im Vordergrund stehen des Verfassers eigene Arbeiten über Hydrierungen mit Nickel und andren Metallen bei hoher Temperatur. Die sehr ausführliche Besprechung dieser Reaktionen, welche ja für die Industrie grosse Bedeutung gewonnen haben, verleiht dem Buch einen gewissen Wert.

Dagegen ist die Behandlung der übrigen Reaktionen meistens recht oberflächlich. Die zahlreichen und theoretisch wichtigen Arbeiten Wielands über die Wirkungsweise des Palladiums bei der Hydrierung und Dehydrierung sind vom Verf. überhaupt nicht genannt (nur vom Übersetzer ist in einer kleinen Anmerkung auf zwei dieser Arbeiten hingewiesen). Bei Besprechung des Paalschen Reduktionsverfahrens ist die interessante stufenweise Reduktion der Phenylpropiolsäure zu Allozimtsäure nicht genannt. Ebenso die Anwendung der Methode Paals in der Gasanalyse. Auf Willstätters Untersuchungen über das verschiedene Verhalten

der Kohlenstoffdoppelbindungen bei der katalytischen Hydrierung, insbesondere das gegensätzliche Verhalten des Cyklooctotetrens und Benzols ist nicht hingewiesen. Besonders dürftig ist das Schlusskapitel des Werkes, welches die Überschrift trägt „Mechanismus der Katalyse". Die katalytische Wirkung von Säuren wird nur auf die Bildung wirksamer Ionen zurückgeführt. Die Untersuchungen von Rabe und Dimroth, welche gezeigt haben, dass bei zahlreichen Reaktionen auch der undissoziierte Teil der Säure katalytisch wirksam ist, werden vom Verfasser überhaupt nicht genannt. Und doch haben gerade diese Untersuchungen durch eine planmässige Anwendung der so gewonnenen Prinzipien es erst ermöglicht, tautomere Substanzen nach chemischen Methoden zu bestimmen (Dimroth und K. H. Meyer). — Im allgemeinen hat der Verfasser in seinem Werk die französische Literatur in den Vordergrund gestellt, die ausserfranzösische, speziell die deutsche Literatur viel zu wenig berücksichtigt. Da das Buch weder eine Einleitung, noch ein Register besitzt, ist es nicht sehr übersichtlich. Druck und Ausstattung des Werkes sind gut. *G. Reddelien.*

Die Praxis des organischen Chemikers von Prof. Dr. Ludwig Gattermann Freiberg. 12. Auflage. Leipzig, Verlag Veit & Co. 1914. Preis geb. M. 8.50.

Das bekannte Hilfsbuch für das organisch-chemische Praktikum erscheint in seiner 12. Auflage. Abgesehen von einigen kleinen Verbesserungen und Ergänzungen (z. B. beim Tautomerieproblem) ist der Text unverändert geblieben. Es ist überflüssig, auf die Vorzüge des so vielfach bewährten Buches hinzuweisen.

G. Reddelien.

Die Materie von The Svedberg. Ein Forschungsproblem in Vergangenheit und Gegenwart. Deutsche Übersetzung von Dr. H. Finkelstein. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., 1914. Preis M. 6.50; geb. 7.50.

Svedbergs lebhafte Vorliebe für die geschichtliche Entwicklung der Naturwissenschaften geht schon aus fast jeder Abhandlung von ihm hervor. In der vorliegenden Schrift behandelt er einen rein historischen Gegenstand und entwirft anschaulich und gemeinverständlich ein Bild der Wandlungen, die der Begriff der Materie durchgemacht hat. Man geniesst wieder mit Freude und Erstaunen die Einsicht, dass wir mit der Entdeckung der Radioaktivität und ihrer Folgen eine der gewaltigsten naturwissenschaftlichen Umwälzungen miterleben. Ohne das letzte Kapitel, „die neuesten Entdeckungen", das noch im Jahre 1900 hätte fehlen müssen, wäre das Buch mit einer gewissen unerfreulichen Leere abgeschlossen worden: Atome und Moleküle waren eine Hypothese, wenn auch eine sehr wahrscheinliche; die Verwandtschaft zwischen den Elementen war nicht zu leugnen, und doch mochte man an ihre Umwandelbarkeit nicht recht glauben, und es erhoben sich sogar Stimmen, die auf Grund der Misserfolge der Alchemisten und Chemiker die Nichtumwandelbarkeit der Elemente als Naturgesetz aufstellen wollten. Auf viele hiermit zusammenhängende Fragen ist inzwischen die Antwort gekommen und, wo sie noch aussteht, sieht man auf dem Wege zu ihrer Lösung eine Fülle neuer Versuche und Versuchsmöglichkeiten.

Dabei knüpft man in einer Weise, die für viele den Reiz des Geheimnisvollen hat, an Gedanken an, die schon in den ältesten Zeiten der Philosophie auftauchten. Und doch ist dies Anknüpfen eigentlich nur scheinbar; denn, wie auch deutlich aus der Darstellung Svedbergs hervorgeht, besteht ein unüberbrückbarer Gegen-

satz im Denken unsrer auf dem Experiment und der Erfahrung fussenden Zeit und jener vorexperimentellen Periode. Die nach den glücklichen Ansätzen der griechischen Naturphilosophen eintretende Zeit der Hemmung im Altertum und Mittelalter hätte man vielleicht zutreffender, wie von anderer Seite schon betont worden ist, von Sokrates und nicht von Aristoteles beginnen lassen sollen. Von ihm rühren Aussprüche her wie „es zieme sich für den Menschen nicht, durch Erforschung des Tatbestandes festzustellen, ob die Erde flach oder rund sei, sondern er dürfe nur fragen, was ist für die Menschheit das Bessere? dies müsse notwendigerweise stattfinden, da ja Vernunft die Welt organisiert habe". Solche Gedanken beherrschten dann trotz Epikur und anderer Jahrhunderte lang die Welt, und man begreift, was es bedeutet hat, dem Experiment überhaupt Geltung zu verschaffen, geschweige denn die Autorität, die es jetzt besitzt, und die schon in den von Svedberg zitierten Worten Lionardo da Vincis zutage tritt: „Der Versuch irrt niemals; es ist unser Urteil, das sich täuscht usw."

Nebenbei sei erwähnt, dass nach neuern Forschungen von v. Lippmann [Chemikerzeitung **38**, 685 (1914)] sich die Erwähnung des Wortes „Chemie" bei Julius Firmicus als älteste nicht aufrecht erhalten lässt, die betreffende Stelle hat sich als späteres Einschiebsel erwiesen. *H. Freundlich.*

Chemische Plaudereien von L. Wunder; 42 Seiten; **Physikalische Plaudereien** von L. Wunder; 47 Seiten; je M. 1.— aus Dr. B. Schmids Naturwissenschaftlicher Schülerbibliothek, Verlag B. G. Teubner, Leipzig, Berlin 1913.

Die beiden vorliegenden Bändchen gehören der von Dr. Bastian Schmid herausgegebenen Naturwissenschaftlichen Schülerbibliothek an, deren Zweck ist, im Sinne der modernen Unterrichtsbestrebungen den jungen Menschen selbst mit den Tatschen in unmittelbaren Kontakt zu bringen, statt ihm diese aus zweiter bis vierter Hand durch Beschreibungen mit dem zugehörigen Auswendiglernen mehr zu verekeln als interessant zu machen. Stichproben haben ergeben, dass die Ausführung der Arbeit ganz wohl gelungen ist, wenn auch vielleicht überall die sehr strengen Forderungen der stufenweise aufbauenden Pädagogik restlos völlig berücksichtigt worden sind. So ist beispielsweise in dem chemischen Bändchen die Darstellung der umgekehrten Flamme wohl mehr dem Interesse, welches der Autor an der Erscheinung genommen hat, als der Überlegung zu verdanken, dass sie gerade in diesem allerersten Stadium der Berührung des Schülers mit chemischen Tatsachen besonders aufklärend wirkt. Für den Pädagogen gilt heutzutage mehr als je das Wort Schillers: „In der Beschränkung zeigt sich erst der Meister". Denn der grosse unterrichtliche Wert der Naturwissenschaften ist in unseren Gymnasien und anderen Mittelschulen zu einem bedenklich grossen Teil durch die Sucht der Lehrer zerstört worden, so viel als möglich Einzelheiten ihrem Unterricht einzuverleiben. *W. O.*

Physical Chemistry and scientific Thought, an Inaugural Lecture, by W. C. Mc C. Lewis, 20 Seiten. University Press of Liverpool 1914.

Eine Antrittslesung wie vorliegende kann zweierlei bringen, entweder neue und folgenreiche wissenschaftliche Gedanken, welche der antretende Professor mit seinen künftigen Schülern zu bearbeiten unternimmt, oder dessen Auseinandersetzung mit vorhandenen Ideen und seine persönliche Orientierung, was die Auf-

fassung von deren Verhältnis zur allgemeinen wissenschaftlichen Begriffsbildung anlangt. Im zweiten Falle bietet ein solcher Vortrag zwar überaus wertvolle Materialien zur Beurteilung des Vortragenden, hat aber kaum ein Interesse über den zunächst beteiligten Kreis hinaus. Der vorliegende Vortrag gehört anscheinend mehr zur zweiten als zur ersten Klasse. *W. O.*

Die chemische Analyse, Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse, herausgegeben von B. M. Margosches, Bd. XVI; Die Bestimmungsmethoden des Nickels und Kobalts und ihre Trennung von den andern Elementen von H. Grossmann; 137 Seiten, Ferd. Enke, Stuttgart 1913; Preis M. 5.—.

Nachdem zu wiederholten Malen auf das Allgemeine dieser wertvollen Publikationen eingegangen worden ist, kann sich der Berichterstatter im vorliegenden Falle damit begnügen, das Erscheinen des vorliegenden Bandes anzuzeigen. *W. O.*

Stoffwechsel und Energiewechsel des Menschen von A. Lipschütz. Ordentliche Veröffentlichung der „Pädagogischen Literatur-Gesellschaft Neue Bahnen" XI + 189 Seiten. Vogtländers Verlag, Leipzig 1914. Preis geb. M. 2,60.

Die Auskünfte, welche der Forscher wie der Lehrer aus der in neuerer Zeit vervollständigten und vervollkommneten „Pyramide der Wissenschaften", die wir grundsätzlich Auguste Comte verdanken, ziehen kann, sind unbegrenzt gross. Und derjenige, welcher sich dieses Denkmittel geläufig gemacht hat, gewinnt sozusagen täglich neue überraschende Einsichten wie Geschenke aus der Anwendung dieses ebenso einfachen wie umfassenden und tiefdringenden Schemas. So wird man unter anderem auch für die geschichtliche Entwicklung der einzelnen Wissenschaften aus dem pyramidalen Schema, nach welchem die allgemeinern Wissenschaften überall als Hilfswissenschaften in die über ihnen liegenden speziellen einzugreifen haben, den Schluss ziehen müssen, dass die Fortschritte, welche in den einzelnen Wissenschaften stattgefunden haben, sich wie eine Welle mit sehr geringer Fortpflanzungsgeschwindigkeit in die obern Phasen fortsetzen. Es lässt sich beispielweise noch gar nicht absehen, wann die fundamentalen Gedanken, die gegenwärtig auf dem Gebiete zwischen Logik und Mathematik entwickelt werden, Aufnahme in die allgemeinen wissenschaftlichen Denkmethoden finden werden. Wir haben andererseits beobachten können, wie die begrifflichen Entwicklungen im Sinne der Energetik, die gegenwärtig im Gebiete der anorganischen Wissenschaften in ihrer fundamentalen Beschaffenheit nicht nur anerkannt werden, sondern auch „selbstverständliche" allgemeine Verwendung finden, einer Zeit von mehr als einem halben Jahrhundert bedurften, bevor sich in dem eigentlichen Gebiet ihrer unmittelbaren Betätigung einigermassen durchgesetzt hatten. So kann es uns nicht wundernehmen, dass die hier gewonnenen Einsichten entsprechend verzögert in die höhern Wissenschaften eindringen, und dass insbesondere gemäss dem biogenetischen Grundgesetz Entwicklungsverläufe der fundamentalern Wissenschaften sich zeitlich stark verschoben in den höhern ganz analog wiederholen werden.

Beispielsweise ist es gegenwärtig in der Physik namentlich durch die grundlegenden Forschungen der letzten Jahre über die Beziehungen zwischen Masse und Energie auf Grundlage der Elektrodynamik der Elektronen zur allgemeinen Anerkennung gelangt, dass tatsächlich der Begriff der Energie als

Substanz nicht nur zulässig, sondern auch zweckmässig ist, und dass die Materie an begrifflicher Bedeutung und Allgemeinheit hinter den Energiebegriff zurückzutreten hat. Ehe dieser Zustand erreicht war, und nachdem man eingesehen hatte, dass man mit dem Begriff der Materie tatsächlich das Erfahrungsgebiet der Physik auf keine Weise decken konnte, war eine Zwischenperiode eingetreten, in welcher Materie und Energie als gleichgeordnete Begriffe behandelt wurden gemäss dem allgemeinen Fortschrittsgesetz der Menschheit, wonach eine jede geistige Entwicklung durch sämtliche Stufen hindurchgehen muss und nicht etwa sprungweise von einen Punkt niederer auf einen erheblich höherer Einsicht gelangen kann, ohne sich durch die dazwischen liegenden, ihrer Natur nach ephemeren hybriden Gedankenbildungen seinerzeit durchgearbeitet zu haben.

Diese hybride Gedankenbildung, als seien Materie und Energie Parallelbegriffe, machten sich dann mit der zeitlich verschobenen Phase stufenweise in höhern Wissenschaften geltend. So wird gegenwärtig in weitem Umfange innerhalb der Physiologie von dem „Stoffwechsel“ und dem „Energiewechsel“ als koordinierten Dingen gesprochen. Auch hier werden wir natürlich in verhältnismässig kurzer Frist die Zeit erleben, wo man begreifen wird, dass die energetischen Vorgänge im Organismus bei weitem die allgemeinern und daher die wichtigern sind, und dass die Veränderungen chemischer Natur, welche in Lebewesen vor sich gehen, ihren Sinn und ihre Begreiflichkeit nur unter dem Gesichtspunkt der massgebenden energetischen Vorgänge gewinnen.

Auch das vorliegende anregend und sachgemäss geschriebene Schriftchen, welches den Zweck verfolgt, weiteren Kreisen, insbesondere der Lehrer, die fundamentalen Begriffe der Physiologie geläufig zu machen, wird man als eine solche notwendige und daher begrüssenswerte Übergangserscheinung anzusehen haben. Voraussichlich wird der Verfasser in dem Maße, als er sich in die damit methodische Seite des Problems vertieft, auch selbst zunehmend das Bedürfnis empfinden, den Organismus in erster Linie als Energietransformator aufzufassen und dann an der Hand der hieraus entstehenden Ordnungsbegriffe Energieaufnahme, Energieumwandlung und Energieausgabe die Elemente der Physiologie aufzubauen. An die Stelle der bisherigen chemischen und physikalischen Physiologie hat eben entsprechend der rationellen Begriffsentwicklung der allgemeinere Begriff der energetischen Physiologie zu treten. Und seinerzeit wird niemand lebhafter als der Physiologe selbst den enormen begrifflichen und methodischen Fortschritt empfinden, der durch diese Wendung in der Erfassung seiner Probleme entstehen wird. *W. O.*

Untersuchung im Gebiete der Kinetik der chemischen Reaktionen und der Katalyse von G. Orlow. 346 Seiten Charkow 1913 (Russisch).

Obwohl der Berichterstatter in seinen Knabenjahren reichlich mit dem Erlernen der russischen Sprache geplagt worden war und auch im Abiturientenexamen ein genügendes Zeugnis über seine Kenntnis derselben erhalten hat, sieht er sich doch ausserstande, ohne einen ganz unverhältnismässigen Zeitaufwand sich in den sachlichen Inhalt der vorliegenden Schrift zu vertiefen. Sie enthält allerdings am Schlusse ein kurzes deutsches Referat auf drei Seiten. Dieses hat aber nur die Beschaffenheit, den Fachmann auf den Inhalt der ausgedehnten Arbeit neugierig zu machen. Wir haben wieder hier einen Fall vor uns, wo die Mannigfaltigkeit der Sprachen sich als ein schweres und zweckloses Hindernis für die

Entwicklung der Wissenschaft erweist. Denn während der Zeit, die etwa ein Physikochemiker braucht, um sich eine genügende Kenntnis der russischen Sprache zu erwerben, würde er vermutlich das gesamte experimentelle Material, das in dieser Arbeit dargestellt ist, selbsttätig erforschen können. Es liegt also in jedem Betracht Energievergeudung durch den Umstand vor, dass die Arbeit in russischer Sprache veröffentlicht worden ist. Denn diejenigen Angehörigen des russischen Volkes, welche einen Nutzen aus der Arbeit ziehen können, sind ganz sicher irgendeiner andern allgemeiner bekannten Sprache mächtig. So weist auch dieses Beispiel wiederum auf die unbedingte Notwendigkeit einer internationalen Hilfs- und Verkehrssprache hin, welche die zweite für jedermann ist. Solange indessen in den Kreisen der Chemiker dieses fundamentale Problem mit Gleichgültigkeit, ja mit Abneigung angesehen wird, besteht nicht die geringste Aussicht, dass es hier besser wird. *W. O.*

Anorganische Chemie für Ingenieure von F. Dupré. VIII + 173 Seiten. Leipzig, Verlag Oskar Leiner 1913. Preis geb. M. 7.50.

Dieses Buch gehört zu denen, welche auf dem öffentlichen Büchermarkt nur deshalb erscheinen, weil es keine unterschiedliche Technik für die Publikation solcher Bücher gibt, deren Gebrauch auf einen engen, örtlich geschlossenen Kreis beschränkt ist, und solcher, die sich bewusst an das breite Publikum wenden. Es ist von einem Lehrer speziell für seine Schüler geschrieben und kann keinen Anspruch darauf erheben, ein besonders hervorragendes Beispiel seiner Gattung zu sein und etwa vorbildlich für andere Unterrichtswerke ähnlichen Umfanges zu gelten. Die Durchsicht der ersten Seiten, auf denen sich die begriffliche Grundlegung des chemischen Denkens vollziehen soll, lässt die ganze beklagenswerte Unsicherheit erkennen, welche in frühern Jahrzehnten allerdings in den chemischen Lehrbüchern typisch war, in der letzten Zeit aber durch die scharfe Herausarbeitung der chemischen Grundbegriffe beseitigt worden ist. Es ist natürlich, dass jemand, der in der alten unbestimmten Weise unterrichtet worden ist, auch instinktiv, d. h. solange er über die Fragen nicht besonders nachdenkt, in gleicher Weise seinerseits den Unterricht betreibt. Aber zu den Funktionen eines Lehrers gehört es nicht nur, das neueste Experimentelle auf seinem Gebiete kennen zu lernen, um es gegebenenfalls in den Unterricht einzuordnen, sondern es gehört vor allen Dingen dazu, dass er ein wachsames Auge auf die methodische Entwicklung des Faches hat, um von der hier stattfindenden Gedankenarbeit, die häufig erheblich schwieriger ist, als irgendeine experimentale Untersuchung, den sachgemässen Gebrauch für seine pädagogischen Zwecke zu machen. *W. O.*

Technik der tiefen Temperaturen, dem III. Internationalen Kältekongress in Chicago 1913 vorgelegt von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen. München. 63 Seiten. Berlin 1913. R. Oldenbourg. Preis M. 3.—.

Es wird in zunehmendem Masse gebräuchlich, dass grosse industrielle Unternehmungen die wissenschaftlichen Grundlagen, auf denen sie beruhen, in entsprechenden meist glänzend ausgestatteten Publikationen dem schnell wachsenden Kreise ihrer Interessenten zugänglich machen. So liegt auch hier eine ähnliche Publikation vor, welche nach einer geschichtlichen Einleitung zunächst in zwei Kapiteln die Temperaturerniedrigung erstens mittels des Thomson-Joule-Effekts

und andererseits mittels der Ausdehnung unter Arbeitsleistung behandelt, wobei als wesentliches Element die stufenweise Temperaturerniedrigung durch das Gegenstromprinzip gemeinsame Anwendung findet. Ein anderer theoretischer Teil behandelt das wichtigste Anwendungsgebiet, welches die Technik der tiefsten Temperaturen bisher gefunden hat, nämlich die Trennung von gasförmigen Lösungen durch Abkühlung und Erzeugung einer neuen, meist flüssigen Phase. Es ist dieses in einem allgemeinen Sinne ein Destillationsverfahren, aber doch ein umgekehrtes. Denn während bei der gewöhnlichen Destillation die Temperatur erhöht wird, wird sie hier erniedrigt, und man bekommt die Phänomene dementsprechend in umgekehrter Reihenfolge zu sehen.

Ein zweiter ausgedehnterer Teil ist der industriellen Entwicklung der Angelegenheit gewidmet, für welche ja das Lindesche Verfahren führend vorangegangen ist.

Durch die Beschränkung der Darstellung auf das grundsätzlich Notwendigste ist ein bequem lesbares Schriftchen entstanden, das insbesondere auch dem Lehrer, der die Hauptpunkte der Angelegenheit vorzutragen hat, willkommene Hilfe für die Formulierung seiner Darstellung bietet. Dass schliesslich bei der gewählten Darstellung die Herausgeberin, die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, die relative Bedeutung der beteiligten Faktoren und Personen von ihrem besondern Standpunkt aus sieht und darstellt, ist natürlich, darf aber der Sache wegen nicht unerwähnt bleiben. *W. O.*

Durchgang der α-, β-, γ- und Röntgenstrahlen durch Materie, von W. H. Bragg, deutsch von M. Iklé, VI + 241 Seiten, Leipzig, Ambrosius Barth 1913. Preis M. 6.80, geb. M. 7.80.

Dieses Buch enthält eine Reihe eigener Forschungen über das reiche Gebiet der neuern Strahlen und ausserdem die Grundlagen für eine vertiefte und erweiterte Theorie desselben. Es wird sachgemäss hervorgehoben, dass die gesamten Tatsachen der Strahlung teilweise ihre Erklärung durch eine korpuskulare Auffassung finden, teilweise noch durchaus besser unter der Vorstellung eines Wellenvorganges begriffen werden können. In irgendeiner Form wird also die künftige Theorie der Strahlen das begriffliche Material aus den beiden Vorstellungskreisen zu vereinigen haben. Für diesen Fortschritt ist das Wesentlichste die Erforschung des Zusammenhanges zwischen den verschiedenen Strahlenarten, die eine besonders aussichtsreiche Beschaffenheit dadurch gewinnt, dass es möglich ist, die Strahlen gegenseitig ineinander zu verwandeln. Insbesondere weist der Verfasser die gegenseitige Umwandlung von β-Strahlen oder Elektronenbewegungen und Röntgenstrahlen nach. Er findet, dass man die vorhandenen Tatsachen am besten durch die Annahme darstellen kann, dass das Elektron des β-Strahls sich mit positiven Elektrizitätsmengen umgibt, so dass es neutral wird, wodurch es dann die Stoffe durchdringen kann, ohne durch die elektrischen Felder derselben in seinem Energiebestand wesentlich geändert zu werden. Andererseits verliert der β-Strahl, da er die negative Elektrizitätsmenge mit sich transportieren muss, sehr leicht seine Energie, indem er die bekannten Wirkungen der Ionisierung usw. ausübt, und wird „adsorbiert".

Diese Andeutungen werden eine genügende Vorstellung von dem Charakter des vorliegenden Werkes geben. Die Übersetzung ist, soweit der Berichterstatter sie kontrolliert hat, durchaus sachgemäss und flüssig. *W. O.*

Beiträge zur Kenntnis der Flammen[1]).

Von

Alfred Reis.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 1 Tafelfigur und 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 5. 14.)

Inhalt:

I. Einleitung.

Als Flammen bezeichnet man gasförmige Medien, in denen durch heftige chemische Vorgänge starke Temperaturerhöhung und Aussendung von sichtbarem Licht hervorgerufen wird. Den neuern Kenntnissen entsprechend ist das Auftreten einer vergleichweise hohen elektrischen Leitfähigkeit hinzuzufügen.

Die ausgedehntere Erforschung des Gebiets hat Erscheinungen kennen gelehrt, die einige, aber nicht alle dieser Merkmale aufweisen und, mehr oder minder vergleichsweise, Flammen genannt werden. Die Lichtemission kann im sichtbaren Gebiet (H_2-Flamme) und sogar im ganzen bekannten kurzwelligen Gebiet fehlen (H_2-Cl_2-Flamme). Wenn das Merkmal der hohen Temperatur fehlt, spricht man „kalten Flammen" (CS_2, P-Dampf). Ferner können Gebilde ähnlicher Beschaffenheit wie Flammen ohne Dazwischenkunft chemischer Vorgänge durch elektrische Entladungen erzeugt werden. Die äussere Ähnlichkeit ist besonders bei Erscheinungen des elektrischen Lichtbogens überraschend gross. Man spricht da von „Bogenflamme", „Luftflamme".

Die Untersuchung der Fragen, die sich auf den Vergleich der Zustände vor und nach erfolgter Verbrennung beziehen, ist im grossen

[1]) Siehe „Über ammoniak- und stickstoffhaltige Flammen", Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 560 (1911). „Beiträge zur Spektroskopie der Flammen", Verh. d. d. Physik. Ges. **15**, 1247 (1913); ferner A. Reis und O. Waldbauer, Über stickoxydhaltige Flammen, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 62 (1913).

und ganzen abgeschlossen. Hierher gehören: Verbrennungswärme, Verbrennungsaffinität, Verbrennungstemperatur, spezifische Wärmen. Dagegen sind die Gesetzmässigkeiten, welche den Verlauf des Verbrennungsvorgangs und der damit verknüpften Nebenerscheinungen beherrschen, noch in vielen Grundzügen unbekannt. Für die Untersuchung dieser Fragen kommen nur die „gemischten" Flammen in Betracht, in denen nach dem Typus der Bunsenflamme die zur Reaktion zu bringenden Gase schon vor der Entzündung vollkommen gemischt sind.

Die Vorstellungen über den Verlauf explosiver Vorgänge, welche deren Anschluss an die sonst bekannten Erscheinungen der chemischen Dynamik vermitteln, sind von van 't Hoff geschaffen worden. Dieser zeigte[1]), dass sich ein zu einer stark exothermen Reaktion befähigtes System wie ein Explosivstoff verhalten muss: es wird unterhalb einer gewissen Temperatur keine merkliche Reaktion zeigen, oberhalb dieser aber werden sich Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit gegenseitig in immer stärker beschleunigtem Tempo steigern. Jene Temperatur wurde von van 't Hoff Entzündungstemperatur genannt; sie lässt sich nicht ganz ohne Willkür definieren und wird nach verschiedenen Methoden für das gleiche Gasgemisch etwas verschieden gefunden[2]). Trotzdem ist sie ein wichtiges Kennzeichen für ein explosives Medium und beinahe das einzige, was wir über chemische Reaktionsgeschwindigkeiten in explosiven Vorgängen wissen. Das van 't Hoffsche Schema hat das Phänomen der Entzündung mit Hilfe der bekannten Tatsachen der chemischen Dynamik verständlich gemacht. Wie weit dieses einfachste Schema in Flammen wirklich zutrifft, wie weit also, anders ausgedrückt, rein thermische Verhältnisse die Reaktionsgeschwindigkeiten in Flammen bedingen, kann heute nur sehr unvollkommen beurteilt werden. Einige bemerkenswerte Punkte seien im folgenden hervorgehoben.

Zunächst enthält das van 't Hoffsche Schema die Voraussetzung, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten bis zu hohen Temperaturen einen ähnlich starken Temperaturanstieg erfahren wie in dem kleinen bisher untersuchten Temperaturintervall. Es ist zu betonen, dass dies keineswegs sicher ist. Ferner ist an die Möglichkeit zu denken, dass die Reaktion in den Anfangsstadien der Entzündung qualitativ eine ganz andere sein kann als in den spätern Stadien der Verbrennung bei hoher

[1]) Studien zur chemischen Dynamik, S. 140ff.; ferner z. B. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. **29**, 665 (1899).

[2]) Brunswig, Explosivstoffe, S. 28; Dixon und Coward, Journ. Chem. Soc. **95**, 514 (1909).

Temperatur. Der direkten analytischen Untersuchung ist nur der Gesamtverlauf der Verbrennungserscheinungen zugänglich, aber nicht ihr allmähliches Fortschreiten, da die Verbrennungszonen zu schmal sind und durch Annäherung fester Flächen zu empfindlich gestört werden. Über die allerersten Stadien von Flammenreaktionen haben wir einige, wenn auch spärliche Kenntnisse. Dixon und Coward[1]) beschrieben eine Reihe schöner Versuche über das Explosionsvorstadium — preflame period — in mehrern explosiven Gasgemischen. Ein Fall von einer der Explosion vorangehenden Reaktionsperiode unter völligem Ausschluss jeder Beeinflussung durch feste Wände liegt bei dem „Mittelkegel" stickoxydhaltiger Flammen vor[2]). Die obige Frage nach der Art der Reaktion im Anfangsstadium lässt sich aus den genannten Untersuchungen nicht beantworten.

Einen Grund gegen die Annahme eines einheitlichen Reaktionsmechanismus von der Entzündung bis zur völligen Verbrennung bildet auch der Einfluss der Feuchtigkeit, der bei manchen Flammen sehr gross ist. Wahrscheinlich ist dem Entzündungsvorgang, nicht aber dem Reaktionsverlauf in den vorgeschrittenen Stadien diese Abhängigkeit eigen.

Die Anwendung der gewöhnlichen Gesetze der chemischen Dynamik, namentlich des Massenwirkungsgesetzes, auf Verbrennungsvorgänge hat manchmal eine brauchbare Zusammenfassung der Beobachtungen ergeben, manchmal aber versagt. Zu den am längsten und am genauesten bekannten Fällen der letzten Art gehören die Anomalien der Oxydation von Phosphor in allen Aggregatzuständen und von Phosphorwasserstoff. Einige weitere Beispiele fand Falk[3]) bei der Untersuchung der Entzündung durch adiabatische Kompression; ferner F. Carter[4]) bei Dissociationsbestimmungen im Rauchgas einer Knallgasflamme unter Minderdruck. Hierher gehören ferner die Beobachtungen von P. Eitner[5]) über nicht additives Verhalten von Gasgemischen bezüglich der Lage der Explosionsgrenzen. Es sei bei dieser Gelegenheit auch darauf aufmerksam gemacht, dass die hohe Entzündungstemperatur von Benzol-Luftgemischen, die nach den Erfahrungen der Motorenbauer diejenige ent-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **95**, 514 (1909); Dixon, ebenda **99**, 588 (1911).

[2]) A. Reis und O. Waldbauer, Zeitschr. f. physik. Chemie, loc. cit.

[3]) Ann. d. Phys. [4] **24**, 450 (1907).

[4]) Dissertation Karlsruhe 1912.

[5]) Habilitationsschrift Karlsruhe 1902; die Verwertung der Zahlen in obigem Sinne findet sich bei F. Epstein und P. Krassa, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 28 (1910).

sprechender Benzinluftgemische erheblich übersteigt, mit der sonstigen Reaktionsfähigkeit des Benzols in auffallendem Widerspruch steht.

Einen weitern Weg zur Kenntnis der Dynamik von Verbrennungsvorgängen bietet die Untersuchung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Explosionen. Diese ist nicht nur durch Wärmegrössen (Verbrennungswärme, spezifische Wärmen, Wärmeleitfähigkeit), sondern auch durch Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt[1]). Am augenfälligsten ist das im Falle der Kohlenoxydverbrennung, deren Fortpflanzungsgeschwindigkeit durch Trocknung bis zum Verschwinden der Explosivität herabgedrückt werden kann, ohne dass eine einzige Wärmegrösse merklich geändert wird. Leider ist der Rückschluss von der Explosionsgeschwindigkeit auf Grössen der chemischen Dynamik zu verwickelt und unsicher, um bestimmte Aussagen zu gestatten. Auffallend ist, dass regelmässig das Maximum der Explosionsgeschwindigkeit bei einem Überschuss des brennbaren Gases gefunden wird[2]).

Von einer andern Seite hat Haber einen Weg in dieses Gebiet gezeigt[3]). Er richtete die Aufmerksamkeit auf den Unterschied der Eigenschaften zwischen den Verbrennungszonen und den verbrannten, aber noch nicht abgekühlten Gasen. Zum Zwecke dieser Untersuchung musste vor allem die Vermischung der Flammengase mit der umgebenden Atmosphäre verhindert werden. Ein dahin zielender Kunstgriff — die sogenannte Flammenspaltung — war schon vorher angegeben worden[4]). Die Untersuchung der gespaltenen Bunsenflamme durch Haber und seine Mitarbeiter führte zu folgenden Ergebnissen: der Innenkegel ist ausser durch seine Lichtemission auch durch sein elektrisches Leitvermögen und durch die augenblickliche Einstellung des Wassergasgleichgewichts vor dem Zwischengase, das aus ihm hervorgeht, ausgezeichnet; in allen diesen Eigenschaften ist die sprungweise Änderung sehr scharf ausgeprägt. Die Unterschiede zwischen Innenkegel und Zwischengas beruhen nicht auf einer höhern Temperatur des erstern, sondern auf nichtthermischen Eigenschaften. Der Versuch, die Ionen als Zwischenprodukte der Verbrennung aufzufassen, zeigte bei zahlenmässiger Durchführung, dass die aus Leitfähigkeiten berechneten Ioni-

---

[1]) Die von Le Chatelier und andern Forschern aufgestellten Formeln für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit enthalten die Reaktionsgeschwindigkeit in Form der Entzündungstemperatur.

[2]) Siehe Brunswig, Explosivstoffe.

[3]) F. Haber u. Richardt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **38**, 1 (1904); Haber, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 726 (1910).

[4]) Von Teclu, Journ. f. prakt. Chemie **44**, 246 (1891), und von Smithells und Ingle, Journ. Chem. Soc. **61**, 204 (1892).

sationsgrade hierzu viel zu klein waren[1]). Es sei hier daran erinnert, dass neuerdings im Falle des aktiven Stickstoffs ebenso ein Zusammenhang von Leuchten, Leiten und Reagieren, aber ein Zurückbleiben des Betrages der Ionisation hinter demjenigen der chemischen Aktivierung um mehrere Zehnerpotenzen beobachtet worden ist[2]). Durch Habers Arbeiten ist auch für die bisher mehr äusserlich aufgefasste Analogie zwischen Flammen und elektrischen Entladungen[3]) der innere Zusammenhang unserer Kenntnis näher gebracht worden.

Auf dem von Haber betretenen Wege fortschreitend, wurde in dieser Arbeit die Auffassung zugrunde gelegt, dass Gasen von bestimmter Zusammensetzung und Temperatur eine bestimmte rein thermische Emission und Absorption des Lichts, Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, usw. zukommt, und dass Art und Grad der Abweichungen von diesem thermischen Zustand für ein Flammengebilde charakteristisch sind. Um neues Material zur Kenntnis der Flammen herbeizuschaffen, wurden einfache Verbindungen des Stickstoffs, die durch grosse Trägheit ausgezeichnet sind, in gemischte und gespaltene Flammen eingeführt: NH_3, NO, $(CN)_2$. Hierbei traten eigentümliche bisher noch nicht beobachtete Erscheinungen auf, die in der Mitteilung über stickoxydhaltige Flammen beschrieben wurden[4]). Ferner konnten mit Hilfe der verwendeten reagierenden Stoffe auch die Eigenschaften des Zwischengases verfolgt und — soweit Vergleichsmaterial vorliegt — als nichtthermisch gekennzeichnet werden. Untersucht wurden Reaktionsgeschwindigkeiten und emittiertes Licht; von Leitfähigkeitsmessungen wurde vorerst abgesehen, weil bei Einführung fester Flächen in ein heisses reaktionsfähiges Gas Veränderungen in den chemischen und elektrischen Erscheinungen vorauszusehen waren.

Der Versuch, Reaktionen im Zwischengas zu ermitteln, steht im Gegensatz zu der bisherigen Behandlung dieses Gegenstands, die sich der schematischen Annahme zu bedienen pflegte, dass eine Reaktion oberhalb einer gewissen Temperaturgrenze augenblickliche Einstellung des Gleichgewichts, unterhalb derselben völligen Stillstand aufweist[5]).

---

[1]) Haber, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 749 (1910); Hiller, ebenda **81**, 595 (1913).

[2]) Strutt, Proc. Roy. Soc. **87**, 179 (1912).

[3]) Über diese siehe z. B. A. Koenig, Über die Oxydation des Stickstoffs im gekühlten Hochspannungsbogen (1907).

[4]) A. Reis und O. Waldbauer, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 62 (1913).

[5]) Nernst [Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 126 (1905)] wies auf die Unzulässigkeit dieses Verfahrens hin und behandelte den bei der trägen Stickoxydbildung

Dieses Schema kann sich bei rein thermischen Verhältnissen und hohen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit der Richtigkeit nähern. Analoge Verhältnisse liegen vor, wenn nichtthermische Reaktionsbeschleunigungen von sehr kurzer Dauer wirksam sind. Ein typisches Beispiel hierfür entdeckte Haber im Innenkegel der Bunsenflamme, aus dem das Zwischengas im Zustande des Wassergasgleichgewichts hervorgeht, ohne bei der Abkühlung entsprechend der thermodynamisch geforderten Gleichgewichtsveränderung merklich reagieren zu können. In anderen, wassergaserzeugenden Flammen tritt allerdings eine weitere Reaktion im Zwischengas auf[1]), und das obige Schema versagt.

In der Ammoniakzersetzung im Zwischengas der Ammoniak-Sauerstoffflamme wurde nun ein geeigneter Fall aufgefunden, der eine zahlenmässige Verfolgung gestattet. Das frühere Schema erwies sich als gänzlich unanwendbar, vielmehr nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Ammoniakzersetzung bei der Abkühlung des Zwischengases auffallend langsam ab und ist nichtthermischer Natur. Völlig analog scheint sich die Zersetzung des Cyans im Zwischengase von Flammen zu verhalten. Dagegen sprechen Beobachtungen, die am Innenkegel und Zwischengase der Ammoniak-Sauerstoffflamme über Bildung und Zersetzung des Stickoxyds, sowie dessen Umsetzung mit Wasserstoff angestellt wurden, dafür dass sich diese Reaktionen ebenso verhalten wie die Wassergasreaktion in der Bunsenflamme.

Die spektroskopische Untersuchung der Lichtemission der Flammen bildet den Gegenstand eines spätern Kapitels dieser Arbeit. Hier seien nur im obigen Zusammenhange folgende Punkte erwähnt. Die Lichtemission des Zwischengases gespaltener Flammen wurde in dieser Arbeit zum ersten Male spektroskopisch untersucht. Durch die getrennte Beobachtung von Innenkegel und Zwischengas wurde eine Reihe von Kenntnissen über die Natur der Metalloidspektra gewonnen. Spektra, die in Flammen nur in Verbrennungsflächen mit einiger Lichtstärke erzeugt werden, wurden unterschieden von solchen, die auch im Zwischengas auftreten; die letztern wurden bestimmten chemischen Stoffen zugeordnet. Unter anderem konnte gezeigt werden, dass in den heissesten Flammen, welche den bisher untersuchten an Temperatur

verwirklichten Fall, dass die Reaktion während der Verbrennung mässig rasch, während der Abkühlungsperiode unmerklich langsam verläuft. Seine Berechnungen stützen sich auf Explosionsversuche, die nur die gesamte Umsetzung, nicht aber deren Verteilung auf die einzelnen Stadien des Vorgangs direkt zu erkennen gestatten.

[1]) Allner, Dissertation Karlsruhe, S. 74; F. Hiller, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 622 (1913).

überlegen sind, dem intensiv auftretenden Swanspektrum des Zwischengases ein merklicher Gehalt an dampfförmigem Kohlenstoff entspricht. Unter den nur in Innenkegeln erscheinenden Spektren befinden sich einige, die von Eder zum ersten Male in Flammen aufgefunden wurden, und in den ungemischten Flammen als kurzwellige Fortsetzung bekannter Spektra erschienen sind. Die gespaltenen Flammen trennen deutlich z. B. das Edersche Spektrum verbrennender Kohlenwasserstoffe vom Swanspektrum.

Der Vergleich der Lichtemission von Innenkegeln und Zwischengas hat auch andere Tatsachen von grossem Interesse kennen gelehrt. In den heissesten Flammen wird der Helligkeitsunterschied zwischen beiden für manche Spektren unmerklich, während er gleichzeitig für andere Spektren sehr erheblich sein kann. In minder heissen Flammen ist ein ganz überwiegendes Leuchtvermögen scharfer Innenkegel für alle Spektren, wenn auch in verschiedenem Betrage, die Regel. Die Beschaffenheit der Lichtstrahlung ist nicht nur für Zusammensetzung und Temperatur, sondern auch für die chemischen und elektrischen Vorgänge in der Flamme charakteristisch. Aus diesem Befund darf man die Hoffnung schöpfen, dass sich die spektrale Untersuchung des ausgesendeten Lichtes zum umfassendsten und feinsten Hilfsmittel der Flammenforschung wird ausbilden lassen.

II. Über die Ammoniak—Sauerstoffflamme.

In einer frühern Mitteilung[1]) ist bereits eine Reihe von Erscheinungen an dieser Flamme beschrieben worden. Die Beobachtungen wurden fortgesetzt und erweitert, ohne dass qualitativ etwas Neues hinzugekommen wäre. Einige der Erscheinungen wurden quantitativ untersucht, insbesondere die Ammoniakzersetzung im Zwischengase der gespaltenen Flamme. Die spektroskopischen Beobachtungen wurden durch Spektrogramme ergänzt.

1. Experimentelles.

Aus jeder verwendeten Sauerstoffbombe wurden Gasproben analysiert, indem der Sauerstoffgehalt mit Pyrogallol, manchmal zur Kontrolle auch mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung bestimmt wurde. Der Stickstoffgehalt war meist 2·8%; in einem Falle betrug er 2·0%, in einem 8·5%. Bei der Ausströmung des Ammoniaks aus den Bomben trat bei konstanter Stellung des Rossignolventils ein allmähliches, sehr störendes Zurückgehen der Gasgeschwindigkeit ein; ein Reduzierventil

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 560 (1911).

ist bei Ammoniak nicht anwendbar. Die Schwierigkeit wurde schliesslich behoben, indem die Ammoniakbombe in ein grosses Wasserbad gestellt wurde, in das auch das Rossignolventil zum Teil eintauchte. Die Bohrung des Rossignolventils wurde etwas weiter gewählt als meist üblich. Unter diesen Umständen wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniaks nach kurzer Zeit genügend stationär. Zur Einstellung der gewünschten Strömungsgeschwindigkeiten wurden Strömungsmanometer mit Glaskapillaren verwendet. Für Sauerstoff war Wasser, für Ammoniak Quecksilber Füllflüssigkeit. Das Sauerstoffmanometer wurde mit einer Gasuhr geeicht; für das Ammoniakmanometer wurden die Angaben indirekt in folgender Weise gewonnen. Aus den Analysen des Frischgases ergibt sich das Ammoniak—Sauerstoffverhältnis, und die beim gleichen Versuch vorgenommene Ablesung beider Strömungsmanometer erlaubt, für den betreffenden Stand des Ammoniakmanometers den zugehörigen Ammoniakkonsum aus dem Sauerstoffkonsum und dem Ammoniak—Sauerstoffverhältnis zu berechnen.

Bei den genauen Versuchen wurden statt des einen Mischrohres von 1 m Länge drei solche Mischrohre durch Messingrohrstücke hintereinander geschaltet; am oberen Ende des letzten Mischrohres war eine Stahlkapillare zur Probenahme eingelötet. Je nach der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion wurden verschiedene Rohrdurchmesser gewählt; die explosivsten Gemische wurden auch aus Messingröhren gebrannt. Die Spaltung wurde durch Jenaer Glaszylinder von 48 mm Steckweite bewirkt; sie wurden, mit Gummiringen gedichtet, auf passend abgedrehte Eisenköpfe aufgesetzt, in welche die Porzellanbrennerrohre eingekittet waren. Für manche Versuche musste der oberste Teil des Porzellanrohres elektrisch geheizt werden; zu diesem Zwecke wurde er mit Nickel- (später Platin-)draht umwickelt, von dessen Enden hartangelötete Zuführungsdrähte isoliert und luftdicht durch den Eisenkopf führten. Um bei gespaltener Flamme den Spaltungszylinder in der Höhe verstellen zu können, wurde ein Quecksilberabschluss benutzt[1]). Das Porzellanrohr war dann mit einem Gummistopfen direkt in das Mischrohr eingesetzt, ein kurzer Rohrstutzen umgab das obere Ende des Mischrohres und wurde mit Quecksilber gefüllt. Ein engeres Eisenrohr tauchte in das Quecksilber ein und trug am oberen Ende den Eisenkopf und auf diesem den Spaltungszylinder. So war der Spaltungszylinder samt seinem Träger leicht verschiebbar; eine Feinstellvorrichtung sorgte für bequeme Vertikalverschiebung unter Vermeidung unerwünschter Horizontalverschiebungen.

[1]) Siehe F. Epstein u. P. Krassa, Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 28 (1911).

Analyse des Frischgases.

Die Entnahme der Analysenproben geschah bei brennender Flamme an der Stahlkapillare des Mischrohres. Diese wurde mit einer Buntebürette verbunden, die nach reichlichem Ausspülen der toten Räume mit Analysengas durch Ausfliessenlassen von Quecksilber mit der Gasprobe gefüllt wurde. Die Ammoniakmenge wurde durch Absorption in überschüssiger Schwefelsäure und Rücktitration mit Natronlauge bestimmt. Es wurde als bequemer und genauer befunden, die Absorption ausserhalb der Bürette in einer Zweikugelpipette von geeigneter Form vorzunehmen. Das übrigbleibende Gasvolumen wurde in der Bürette über Wasser zur genauen Ablesung gebracht. Der Sauerstoffgehalt dieses Gasrestes, der zur Kontrolle häufig bestimmt wurde, erwies sich immer gleich demjenigen des benutzten Bombensauerstoffs.

Wiedergabe einer Frischgasanalyse.

1 ccm H_2SO_4 entspricht $x_1 = 1{\cdot}308$ ccm $^1/_{10}$-norm. Säure
1 ccm $NaOH$ entspricht $x_2 = 1{\cdot}024$ ccm H_2SO_4
50 ccm H_2SO_4 verbrauchen 48·8 ccm $NaOH$
50 ccm H_2SO_4 nach NH_3-Absorption
verbrauchen 19·1 ccm $NaOH$

der NH_3-Menge entsprechen $a = 29{\cdot}7$ ccm $NaOH$

Nach NH_3-Absorption bleibt übrig:
$V' = 22{\cdot}0$ ccm $(O_2 + N_2)$ bei 16° und 741 mm
V = Volumen NH_3 der Gasprobe, reduziert auf den Zustand von V'

$$V = a x_1 x_2 \frac{22{\cdot}41}{10} \frac{T \cdot 760}{273(P-p)}$$

$$= 29{\cdot}7 \,.\, 1{\cdot}308 \,.\, 1{\cdot}024 \,.\, 2{\cdot}241 \frac{289 \,.\, 760}{273 \,.\, 727{\cdot}5} = 98{\cdot}5$$

$$\%\, \boldsymbol{NH_3} = \frac{100\, V}{V + V'} = 98{\cdot}5 \frac{100}{120{\cdot}5} = \mathbf{81{\cdot}7}.$$

Analyse des Zwischengases.

Die Zwischengasproben wurden mit einer gekühlten Platinkapillare[1]) abgesaugt, die durch einen seitlichen Ansatz des Spaltungszylinders eingeführt wurde. Da jedes Absetzen von Kondensaten auf dem Wege des wasserdampfreichen Analysengases verhindert werden musste, wurde nicht kaltes, sondern kochend heisses Kühlwasser durch die Metall-

[1]) F. Haber u. R. Le Rossignol, Zeitschr. f. physik. Chem. 66, 181.

kapillare geleitet. Ferner war die Verbindung mit der Buntebürette heizbar eingerichtet, indem der Fortsatz der Buntebürette am Ende eine kleine Erweiterung trug, die von dem hineingesteckten Ende der Platinkapillare samt einem Stückchen Dichtungsschlauch eben ausgefüllt wurde. Mit einem Spiritusflämmchen wurde der Fortsatz bis zur Hahnbohrung geheizt. Nach beendeter Probenahme durch Auslaufen des Quecksilbers wurde der Bürettenhahn geschlossen und die Platinkapillare aus dem Spaltungszylinder entfernt, ohne ihre Verbindung mit der Bürette zu lösen. Sie wurde sofort mit der Spitze in heisses, frisch ausgekochtes Wasser getaucht, von dem einige ccm in die Bürette eingesaugt wurden. So wurde mit Sicherheit alles Ammoniak in die Bürette gebracht und die Berührung des Analysengases mit Gummi auf ein unschädliches Minimum reduziert. Nach genauer Ablesung des Restgasvolumens wurde die Hauptmenge des Quecksilbers abgesaugt, die wässerige Lösung samt der verbleibenden Quecksilbermenge in ein Kölbchen gespült, mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und mit $^1/_{50}$-norm. Natronlauge zurücktitriert. Mit Methylorange als Indikator genügten 2—3 Tropfen dieser Lauge, um einen erkennbaren Farbenumschlag zu bewirken. Um die azidimetrisch bestimmte Ammoniakmenge mit dem vorher abgelesenen Restgasvolumen vergleichen zu können, muss man sie auf Ammoniakgasvolumen unter den gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur umrechnen.

Das Restgas besteht aus Wasserstoff und Stickstoff. Die Menge des erstern wurde direkt nach dem Verfahren von Jäger durch die Verbrennung über glühenden CuO bestimmt. Nicht direkt ermittelt wurde die Menge des im Zwischengas vorhandenen Wasserdampfes. Sie lässt sich aber aus den übrigen Daten berechnen; es besteht die Beziehung

$$H_2O = 3\,N_2 - H_2.$$

Natürlich muss man den Stickstoffgehalt des Sauerstoffs hierbei in Abzug bringen, denn die Beziehung gilt für den aus Ammoniak freigewordenen Stickstoff.

Wiedergabe einer Zwischengasanalyse.

(Alle Angaben bezogen auf 100 Teile trockenes Zwischengas.)

1. Bestimmung des NH_3.

$N_2 + H_2 = 77{\cdot}1$ ccm (18°, 752 mm)

NH_3 entspricht 4·6 ccm $^1/_{50}$-norm. $NaOH$

$NH_3 = 2{\cdot}99$ ccm Gas

$$\% \, \boldsymbol{NH_3} = \frac{2 \cdot 99}{77 \cdot 1 + 2 \cdot 99} = \mathbf{3 \cdot 73}.$$

Die Berechnung geschieht analog derjenigen der Frischgasanalyse.

2. Bestimmung des H_2.

Anfangsvolumen	$= 81 \cdot 1$ ccm
Nach Verbrennung (Korr.)	$= 35 \cdot 7$ ccm N_2
Kontraktion	$= 45 \cdot 4$ ccm N_2
$\% (N_2 + H_2) = 100 - \% NH_3$	$= 96 \cdot 3$
$\% \, \boldsymbol{H_2} = 45 \cdot 4 \, \frac{96 \cdot 3}{81 \cdot 1}$	$= \mathbf{53 \cdot 9}$
$\% \, \boldsymbol{N_2} = 35 \cdot 7 \, \frac{96 \cdot 3}{81 \cdot 1}$	$= \mathbf{42 \cdot 4}$

3. Berechnung des H_2O.

$$H_2O = 3\,N_2 - H_2$$

$$\begin{array}{rl} N_2 & = 42 \cdot 4 \\ -(N_2 \text{ aus Frischgas}) & = -\, 1 \cdot 0 \\ \hline N_2 \text{ aus } NH_3 & = 41 \cdot 4 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} 3\,N_2 & = 124 \cdot 2 \\ -H_2 & = 53 \cdot 9 \\ \hline \boldsymbol{H_2O} & = \mathbf{70 \cdot 3} \end{array}$$

Volumverhältnis des „trockenen“ zum „nassen“ Zwischengas =

$$\frac{100}{100 + 70} = \text{ca. } 0 \cdot 6.$$

Durch qualitative Reaktionen wurden Schätzungen des Stickoxydgehaltes im Zwischengas vorgenommen. Hierzu wurden die Farbreaktionen mit Diphenylaminschwefelsäure und mit Tetramethyldiamidodiphenylmethan benutzt.

2. Ergebnisse.

Die Explosionsgrenzen von Ammoniak—Sauerstoffgemischen befinden sich bei etwas über 80 % Ammoniak und bei etwas unter 15 % Ammoniak[1]). Beobachtet wurde dabei, bis zu welcher Zusammensetzung des Frischgases der Innenkegel der gespaltenen Flamme bei verschie-

[1]) Die Zusammensetzung des Frischgases wird im folgenden meist durch Angabe des Ammoniakgehalts charakterisiert, die ja auch das direkte Ergebnis der Analyse darstellt. Nur wo es wesentlich auf das Ammoniak—Sauerstoffverhältnis ankommt, ist auf dieses umgerechnet worden, wobei auf den jeweiligen Stickstoffgehalt Rücksicht genommen ist.

denen Brennern und Strömungsgeschwindigkeiten erhalten werden konnte. Auf diesem Wege kann man sich den Explosionsgrenzen natürlich nur einseitig nähern. Am nächsten kommt man den Explosionsgrenzen mit gewissen mittlern Strömungsgeschwindigkeiten; ein allzu geringer Gaskonsum wie ein grosser ist ungünstig. Zur genauern Bestimmung der Grenzen würde es nötig sein, Wandeinflüsse (Kühlung durch Brennerrohr) viel weitgehender zu beseitigen, als es hier geschehen konnte. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion hat ihr Maximum bei mässigem Ammoniaküberschuss, verhält sich also hierin gleich den bisher untersuchten explosiven Gasgemischen[1]).

Wie in der oben zitierten Arbeit gefunden wurde, ist das Zwischengas ammoniakreicher Flammen ammoniakhaltig, und zwar um so stärker, je höher das Ammoniak—Sauerstoffverhältnis im Frischgas war. Dieser Punkt war nach mehrern Richtungen von Interesse. Einmal war es fraglich, wie weit sich die Zersetzung des überschüssigen Ammoniaks im Innenkegel überhaupt herunterdrücken lassen würde. Zur Beantwortung dieser Frage wurden in möglichst ammoniakreichen Flammen, also nahe der Explosionsgrenze, zahlreiche Ammoniakbestimmungen im Zwischengase gemacht. Die höchsten Werte waren übereinstimmend sehr nahe an 33 % Ammoniak im trocknen Zwischengas, bei einem Frischgas von annähernd 80 % Ammoniak. Der Sauerstoff (19·5 % des Frischgases) verbrennt $^4/_3$ seines Volumens an Ammoniak, also 26 % des Frischgases. Die andern 54 % treten teils unverändert, teils nach Zersetzung in die Elemente in das Zwischengas über. Nun entstehen aus 100 Teilen Frischgas von obiger Zusammensetzung ungefähr 90 Teile trockenes Zwischengas. Den 33 % Ammoniak im Zwischengas entsprechen daher 30 % im Frischgas. Die Frage nach dem Zersetzungsgrad des überschüssigen Ammoniaks ist also dahin beantwortet, dass etwa 30 Teile von 54, d. h. mehr als die Hälfte des unverbrannten Ammoniaks, unzersetzt im Zwischengas wiedergefunden werden können. Eine annähernd vollständige Zurückdrängung der Ammoniakzersetzung im Innenkegel lässt sich nicht erreichen. Es ist zu bemerken, dass die obigen Zahlen die gesamte Ammoniakzersetzung im Innenkegel und in den angrenzenden Teilen des Zwischengases ausdrücken, da die Analysen etwa 1 cm oberhalb des Innenkegels abgenommen sind. Eine stärkere Annäherung der Absaugekapillare ist bei so labilen Kegeln nicht möglich.

Ferner war die Frage zu beantworten, ob und wo eine obere Grenze der Ammoniakzersetzungszone im Zwischengas gespaltener Flam-

[1]) Siehe S. 516.

men vorhanden ist, und im Zusammenhang damit die Frage, ob die Lichtemission dieser Zone mit dem Ammoniakzerfall verknüpft ist oder nicht. Diese Richtung der Untersuchung nimmt innerhalb dieser Arbeit einen besondern Platz ein und wird am Schlusse des Abschnittes über die Ammoniakflamme ausführlicher besprochen.

Wenn merkliche Ammoniakmengen den Innenkegel passieren, ohne in seiner unmittelbaren Nähe zersetzt zu werden, so werden sie auch weiterhin nicht mehr vollständig zerstört, sondern bleiben zum Teil in dem erkalteten Zwischengas erhalten. Bei genügendem Sauerstoffgehalt des Frischgases wird aber alles Ammoniak im Kegel vernichtet. Die Grenze liegt etwa bei einem Frischgas von 66 % Ammoniak. Bei 67·2 % Ammoniak wurde noch merklich Ammoniak im Zwischengas gefunden, bei 65·5 % Ammoniak wurde in einer Zone von kaum 2 mm oberhalb des Innenkegels alles Ammoniak zerstört. Die kalorimetrisch berechnete Flammentemperatur für 66 % Ammoniak ist ungefähr 2300°. Wird das Frischgas noch sauerstoffreicher gemacht, so zieht sich die schmale ammoniakhaltige Zone allmählich noch mehr zusammen, bis ein scharfer Kegel einem lichtlosen Zwischengas gegenüber steht. Die Helligkeit dieses Kegels nimmt zuerst mit seiner Schärfe zu, erreicht aber ein Maximum und nimmt dann wieder ab; in sauerstoffreichen Kegeln ist sie sehr gering. Um die Helligkeit verschiedener, nacheinander erzeugter Innenkegel zu vergleichen, wurden sie mit einem Wannerpyrometer anvisiert, das hier natürlich nur als Photometer benutzt wurde. Die Helligkeit des Innenkegels zeigte ein flaches Maximum bei dem Ammoniak-Sauerstoffverhältnis 1·8 — 1·6. Bei dem Ammoniak—Sauerstoffverhältnis 1·34, dem Äquivalentpunkt, war die Helligkeit bereits deutlich vermindert.

Das Zwischengas genügend sauerstoffreicher Flammen enthält immer kleine Mengen von Stickoxyd. Das Ammoniak—Sauerstoffverhältnis, bei dem die Anwesenheit des Stickoxyds eben nachweisbar wird, wurde in einem Versuch durch Frischgasanalyse zu 1·85 bestimmt. In mehrern, mit verschiedenen Brennern ausgeführten Versuchen zeigten die Strömungsmanometer bei beginnender Stickoxydbildung ähnliche Werte für die Zusammensetzung des Frischgases an. Für das Ammoniak—Sauerstoffverhältnis 1·85 berechnet sich ein Wasserstoffgehalt des (nassen) Zwischengases von 20 % und eine Flammentemperatur von etwa 2500°. Unter diesen Umständen ist ein Stickoxydgehalt in der Grössenordnung von einem Promille im Gleichgewichte mit dem Zwischengas[1]). Bei einem

[1]) Haber u. Hodsman, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 362 (1909); A. König, Oxydation des Stickstoffs, Diss. Karlsruhe 1907, S. 22.

etwas kleinern Ammoniak—Sauerstoffverhältnis (Wasserstoffüberschuss im Zwischengas ca. 10%) vergrösserte sich der Stickoxydgehalt des Zwischengases sichtlich. Dagegen konnte zwischen den Gasproben, die unmittelbar über der Kegelspitze, und denen, die 5 cm höher abgesaugt waren, kein Unterschied wahrgenommen werden. Die Temperatur im Zwischengase der gespaltenen Flamme sinkt rasch nach oben zu, und die Gleichgewichtskonzentration des Stickoxyds würde im obigen Fall um viele Grössenordnungen unter die Wahrnehmbarkeit gesunken sein; daher zeigt der Versuch, dass zwar im Innenkegel das Gleichgewicht des Stickoxyds wenigstens annähernd erreicht wird, aber seine Umsetzung mit Wasserstoff im Zwischengas keine merkliche Geschwindigkeit besitzt. Die Erzeugung von merklichen Mengen Stickoxyd im Innenkegel von Flammen ist mit der Anwesenheit von gebundenem Stickstoff verknüpft, da sie in andern heissen Kegeln sehr träge erfolgt[1]). Diese Stickoxydbildung tritt in allen sauerstoffreichen Innenkegeln der Ammoniak—Sauerstoffflamme auf, auch wenn durch Beimischung von sehr viel Sauerstoff oder von Stickstoff die Temperatur herabgedrückt wird. Die Trägheit des Stickoxyds liess erwarten, auch wesentliche Überschreitungen der Gleichgewichtskonzentration zu erzielen, indem das Stickoxyd durch direkte Oxydation des Ammoniaks entstehen und dann der Zersetzung entzogen werden konnte. Bei zahlreichen Tastversuchen wurden aber keine Anzeichen für eine kräftige Überschreitung des Stickoxydgleichgewichts aufgefunden.

Die Einstellung des Stickoxydgleichgewichts im Innenkegel der Ammoniak—Sauerstoffflamme und seine Unbeweglichkeit im Zwischengas scheint daher in Analogie mit dem Verhalten des Wassergasgleichgewichts in der Bunsenflamme zu stehen.

3. Untersuchung des Ammoniakzerfalls im Zwischengas.

Eine eingehendere Untersuchung wurde dem allmählichen Zerfall des Ammoniaks im Zwischengas der gespaltenen Flamme gewidmet. Die Genauigkeit der analytischen Methode wurde hierbei so weit als möglich ausgenutzt, um die kleinen Unterschiede im Ammoniakgehalt zu ermitteln. Die Flamme wurde mit einer solchen Ammoniak—Sauerstoffmischung gebrannt, dass genügend Ammoniak den Innenkegel unzersetzt passierte, aber der Zerfall im Zwischengas doch einigermassen lebhaft war (siehe vorige Seite). Bei diesen Versuchen wurde durchweg mit geheizten Porzellanrohren von 9—9·5 mm lichter Weite gearbeitet. Die Heizung ist nötig, um die Kühlung des Flammenrandes durch den

[1]) Haber u. Hodsman, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 375 (1909).

Brenner zu vermindern. Bei dem erreichbaren Grade der Heizung[1]) blieb die Abschwächung des Ammoniakzerfalls im Randgas leider immer noch bedeutend. Der Innenkegel hatte eine Höhe von 7—8 mm.

Zuerst wurde versucht, die obere Grenze des Ammoniakzerfallsgebiets aufzufinden; zu diesem Zwecke wurden jeweils bei unverändert brennender Flamme Doppelanalysen ausgeführt, deren Abnahmestellen um 5—10 mm Höhenunterschied auseinanderlagen. Meist wurde unmittelbar darauf eine dritte Analyse an der gleichen Stelle wie die erste entnommen, um die unveränderte Flammenbeschaffenheit zu kontrollieren. Von Versuch zu Versuch variierte die Zusammensetzung der Flamme in dieser Versuchsreihe um kleine Beträge; die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt[2]). Überraschenderweise sank die Geschwindigkeit des Ammoniakzerfalls mit zunehmender Höhe der Absaugestelle über dem Innenkegel nur langsam. Die fragliche Grenze der Zerfallszone musste in grösserer Höhe gesucht werden. Hierbei stösst man auf eine sehr störende Nebenerscheinung. Der Ammoniakgehalt, der mit zunehmender Höhe erst schneller, dann langsamer fällt, fängt bei einem bestimmten Punkte rapid wieder zu wachsen an. Als Ursache hierfür wurde die Vermischung des mittlern Stromfadens mit dem Randgas erkannt, das infolge der Kühlung durch das Brennrohr viel schwächere Ammoniakzersetzung erleidet. Der bedeutend grössere Ammoniakgehalt des Randgases wurde durch einen Versuch (Nr. 14 der Tabelle 1) direkt bestätigt. Es musste nun versucht werden, den mittlern Stromfaden bis zu grösserer Höhe unvermischt in die Analysenprobe zu bekommen. Verjüngung des Spaltungszylinders — zur Vergrösserung der linearen Strömungsgeschwindigkeit — half nur wenig. Wirksamer war die Stellung der Absaugekapillare schief nach abwärts. Diese Verbesserung entsprang der Überlegung, dass derjenige Teil des Randgases, der die Kapillare als Strömungshindernis auf seinem Wege vorfindet, beiderseits an dieser vorbeigeblasen werden muss. Bei verminderter Strömungsgeschwindigkeit in grösserer Höhe wird teilweise auch eine Strömung der Kapillarenwölbung entlang stattfinden und so Randgas vor die Mündung der Kapillare gebracht werden. Dieser Übelstand musste sich durch Schiefstellen der Kapillare zurückdrängen lassen; mit dem Neigungswinkel 15—20° wurde tatsächlich das Eintreten der

[1]) Bei starker Heizung legt sich der Kegel an das Porzellanrohr an, erhitzt es noch mehr und kriecht so allmählich in das Rohr hinein.

[2]) Die Analyse liefert direkt die auf trockenes Zwischengas bezogenen Werte des Ammoniakgehalts. Um auf nasses Zwischengas zu beziehen, müsste man mit einem Faktor multiplizieren, der nahe gleich 0·6 ist.

Tabelle 1.

Zwischengasanalysen.

Nr.	Strömungs-manometer NH_3	Strömungs-manometer O_2	Höhe der Absaugestelle über dem Innenkegel in mm	% NH_3 im trockenen Zwischengas	Bemerkungen	
1	66	89	0·5 25	7·3 4·4		Mit gewöhnlichem Spaltungszylinder
2	65	88·5	25 30	6·3 5·8		
3	57	91·5	33 28·5	3·9 4·3		
4	57	91·5	31 26	3·9 4·0		
5	56	79	29 34	2·6 2·1		
6	58·5	79	31 36 31	2·7 2·2 2·7		
7	57	79	35 29 35	2·4 2·8 2·4		
8	57	79	28 34 28	2·8 2·2 2·6		
9	57	79	34 40 45	2·1 2·5 3·5	Durch Randgas gefälscht	
10	57	79	33 28 33	2·4 3·8 3·5	Der letzte Wert durch Randgas gefälscht	Mit verjüngtem Spaltungszylinder, aber horizontalen Absaugekapillare
11	58	79	34 28 34	3·9 4·2 3·9		
12	71	74	38 45 38	4·9 3·6 4·7		
13	71	74	50 56 42	3·5 4·3 3·3	Durch Randgas gefälscht	
14	75	71	43 Mitte 43 Rand	3·1 5·4		

erwähnten Störung in eine Höhe von 6—7 cm über der Spitze des Innenkegels verlegt. In dieser Höhe ist der Zerfall bereits sehr langsam, aber immer noch merklich. Aus den Zahlen sieht man, dass oberhalb eines kritischen Punkts plötzlich die Störung stark auftritt; dass schon darunter die Werte allmählich gefälscht werden, ist ganz unglaubhaft.

Unter genauer Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen wurde eine Reihe von Ammoniakbestimmungen im Zwischengas verschiedener

Höhenlagen durchgeführt. In diesen Versuchen wurde nur Sauerstoff mit 2·8 % Stickstoff verwendet. Die Konstanz des Ammoniak—Sauerstoffverhältnisses wurde mehrmals durch Frischgasanalysen kontrolliert. Es wurden immer vier oder mindestens drei Analysen in rascher Folge bei unverändert fortbrennender Flamme entnommen, derart, dass die Absaugestelle zwischen zwei Punkten wechselte. Bei sorgfältiger Konstanthaltung der Gasströmungen und der Heizung wurde aber das Ergebnis erzielt, dass die an verschiedenen Tagen gewonnenen Zahlenwerte keine grössern Abweichungen zeigen als auch innerhalb eines Versuchs unvermeidlich sind. In der Tabelle 2 sind die gefundenen Ammoniakgehalte (auf trockenes Zwischengas bezogen) zusammengestellt. Im Diagramm *A* sind als Abszissen die Höhen der Absaugestellen über der Spitze des Innenkegels, als Ordinaten die Ammoniakgehalte eingetragen. Knapp über dem Innenkegel beträgt der Ammoniakgehalt $5^1/_2$%; er sinkt bis auf etwa 3 % herab. Die Punkte des Diagramms liegen sehr nahe einer regelmässigen Kurve; die Abweichungen sind so gering, dass wir unzweifelhaft eine von ziemlich konstanten Umständen bedingte Ammoniakzersetzung vor uns haben. Die Zeichnung der Kurve ist natürlich nicht ganz ohne Willkür möglich, aber sicher ist, dass ein Umbiegen zur Horizontalen, das einem Festfrieren des Ammoniakzerfalls entsprechen würde, mit den Beobachtungen nicht verträglich ist. Vielmehr zeigt die Kurve einen allmählich abnehmenden, aber bis zu dem Auftreten der Störung durch Randgas noch immer merklichen Ammoniakzerfall an. Würde schon weiter unten gegen unsere Annahme

Tabelle 2.

Zwischengasanalysen.

Mit verjüngtem Spaltungszylinder und schräg eingeführter Platinkapillare.

Höhe der Absaugestelle über der Innenkegelspitze	% NH_3 im trockenen Zwischengas	Höhe der Absaugestelle über der Innenkegelspitze	% NH_3 im trockenen Zwischengas	
2 mm	5·36	38 mm	3·73	
3 „	5·63	46 „	3·23	
6 „	4·70	55 „	3·32	
8 „	4·46	55 „	2·99	
8 „	4·52	54 „	3·02	
11 „	4·38	59 „	3·02	
14 „	4·25	60 „	3·24	
19·5 „	3·71	63 „	2·94	
21·0 „	3·75	63 „	2·96	
31·5 „	3·61	72 „	3·39	Durch
36·5 „	3·44	81 „	3·95	Randgas
37 „	3·49	88 „	4·56	gefälscht

eine teilweise Beimischung von Randgas erfolgen, so wären die dort gefundenen Ammoniakgehalte zu hoch, dann würden dem bei höhern

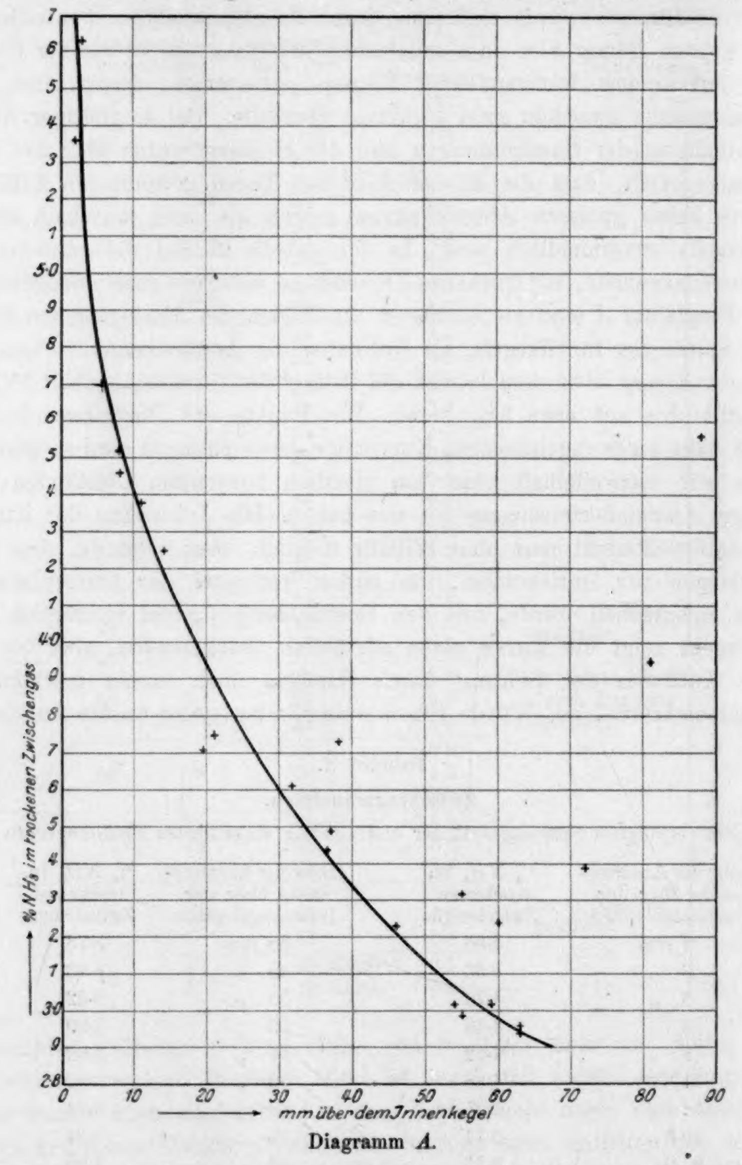


Diagramm *A*.

Abszissen liegenden Teile der obigen Kurve in Wirklichkeit kleinere Ordinaten zukommen, d. h. dieser Teil würde steiler nach abwärts verlaufen, als es jetzt der Fall ist. Das soeben hervorgehobene Ergebnis

würde dann in noch stärkerem Masse Geltung haben. Es ist keine systematische Ursache ersichtlich, welche eine stärkere Abnahme des Ammoniakgehalts als die wirklich vorhandene vortäuschen könnte.

Nachdem der Verlauf der Verarmung des Zwischengases an Ammoniak beim Aufwärtsströmen genau festgestellt war, richtete sich das Interesse zunächst auf die in dem gleichen Gebiet herrschende Temperaturverteilung. Die Flamme wurde in genau gleicher Weise gebrannt und mit demselben Zylinder gespalten wie bei der Entnahme der obigen Zwischengasanalysen, und es wurden im Zwischengase optische Temperaturmessungen mit Hilfe eingehängter Platindrähte vorgenommen. Zwei Drähte von 0·02 mm und von 0·05 mm Dicke wurden verwendet. Ein Bügel aus solchem dünnen Draht wurde an einem dicken Platindraht befestigt, der mittels eines angeschweissten Kupferdrahts an dem Spaltungszylinder angebracht war, so dass der Bügel genau in der Mitte des Zylinders schwebte. Die Helligkeit des im Zwischengase glühenden Bügels wurde in einem Holborn-Kurlbaumschen Pyrometer mit der einer kleinen Kohlenfadenlampe verglichen. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 3 verzeichnet und im Diagramm *B* eingetragen. Nach Extrapolation auf die Dicke *O* und unter Berücksichtigung der Abweichung des Platins von der Strahlung des schwarzen Körpers wurde in das Diagramm *B* die Kurve der mutmasslichen Temperaturverteilung im Zwischengas eingezeichnet. Es sei erwähnt, dass der dünnere der beiden benutzten Platindrähte 1·5 mm oberhalb des Innenkegels durchschmolz, während der dickere auch 0·5 mm oberhalb des Kegels unversehrt blieb.

Tabelle 3.

Pyrometrische Temperaturmessung.

Dicker Platindraht (0·2 mm).		Dünner Platindrat (0·05 mm).	
mm über dem Innenkegel	Temperatur unkorr.	mm über dem Innenkegel	Temperatur (unkorr.)
0·5	1740°	1	1830°
2	1670	2	1670
7	1370	2·5	1500
11	1230	10	1400
13·5	1205		
21	1160		
38	1000		
43	900		
63	815		

Die so erlangte Kenntnis der Temperaturverteilung im Zwischengas ist eine ziemlich rohe. Indessen würde man auch mit einer bedeutend

eingehendern Untersuchung nicht zu einer wesentlich befriedigendern Kenntnis kommen, solange man mit einer Flamme arbeitet, in welcher auf wenige mm Entfernung Temperaturdifferenzen von vielen hundert Graden entfallen.

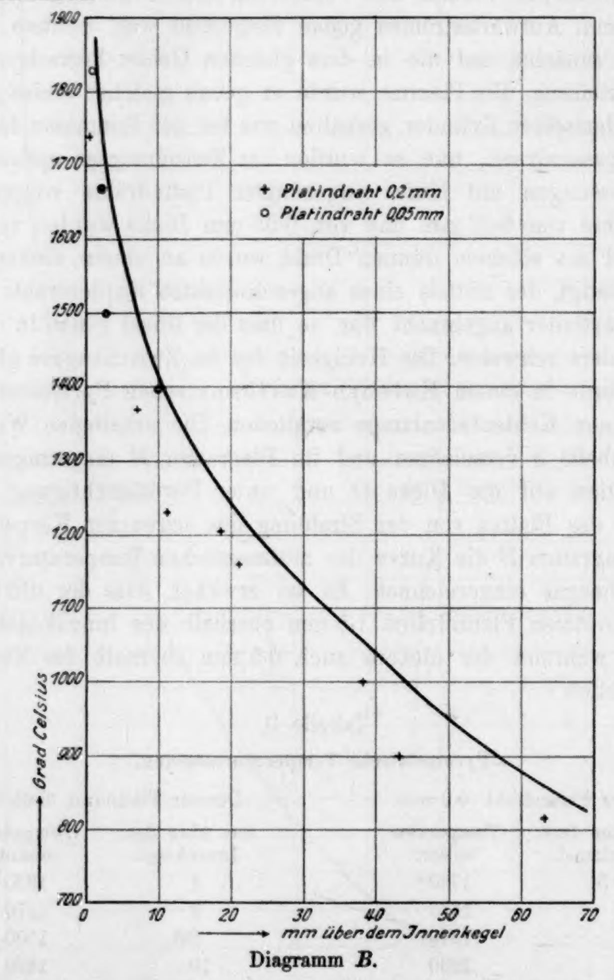


Diagramm *B*.

Zur Kontrolle wurde die kalorimetrische Berechnung der Flammentemperatur aus Reaktionswärme und spezifischen Wärmen durchgeführt. Sie ergibt eine Kegeltemperatur von 2000°, die noch durch eine Vorheizung des Frischgases auf 400—700° um 200—300° gehoben wird. Die kalorimetrisch geschätzte Kegeltemperatur von 2200—2300° ist mit den pyrometrischen Beobachtungen im Zwischengas in gutem Einklang.

Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit des Ammoniakzerfalls im Zwischengas aus der Änderung des Ammoniakgehalts mit der Höhe bedarf es der Kenntnis der linearen Strömungsgeschwindigkeit der Flammengase. Über diese kann man durch folgende Überlegungen ein Bild gewinnen. Die Lineargeschwindigkeit (v_1) an der Spitze des Innenkegels folgt aus dem Konsum an Frischgas (V), der relativen Vermehrung der Molekühlzahl bei der Reaktion (y), der Kegeltemperatur in absoluter Zählung (T_1) und der Kegelfläche (F) nach der Gleichung[1]):

$$v_1 = \frac{V}{F} \cdot y \frac{T_1}{T_0}.$$

Das Einsetzen der Zahlenwerte ergibt:

$$\begin{aligned} V &= 42 \text{ ccm pro Sekunde} \\ F &= 1{\cdot}5 \text{ qcm} \\ y &= 1{\cdot}4 \text{ qcm} \\ T_1 &= 2500^0 \\ T_0 &= 300^0 \\ \hline v_1 &= 300 \text{ cm pro Sekunde}^{2)}. \end{aligned}$$

Über die Strömungsverhältnisse in den höhern Teilen des Zwischengases ist nichts Näheres bekannt. In dem stark verjüngten Teile des Spaltungszylinders wird man etwa mit der Annahme rechnen dürfen, dass die Geschwindigkeit des mittlern Stromfadens doppelt so gross ist als es der — über den ganzen Querschnitt gleichförmig gedachten — Geschwindigkeit für gleichen Gaskonsum bei der mittlern Temperatur dieser höhern Region entsprechen würde. Es bedeutet v_2 die lineare Strömungsgeschwindigkeit in der Höhe von 6 cm über der Spitze des Innenkegels, T_2 die mittlere Temperatur des Zwischengases in dieser Höhe, d die lichte Weite des Spaltungszylinders an der gleichen Stelle. Dann erhalten wir aus den obigen Annahmen die Gleichung:

$$v_2 = \frac{8Vy}{d^2\pi} \frac{T_2}{T_0}$$

$$\begin{aligned} d &= 2{\cdot}8 \text{ cm} \\ T_2 &= 1000^0 \\ \hline v_2 &= 60 \text{ cm/sek.} \end{aligned}$$

---

[1]) Gouy, Ann. Chim. Phys. **18**, 1 (1879). Dass die Strömungsrichtung nicht genau senkrecht zur Kegelfläche ist, kann hier vernachlässigt werden, da der Kegel sehr stumpf war.

[2]) Die Zahlen für v_1 und v_2 sind abgerundet.

Von der Spitze des Innenkegels bis zu einem zweiten, 6 cm darüber gelegenen Punkt würde hiernach die Geschwindigkeit auf den fünften Teil ihres Werts sinken. Diese Verzögerung erfolgt sicher erst schneller, dann langsamer. Am einfachsten lässt sich dies durch die Annahme ausdrücken, dass die Geschwindigkeitszunahme von dem zweiten Punkte nach unten zu gerechnet dem Quadrat der Entfernung vom zweiten Punkt proportional ist:

$$v_h = v_2 + (6 - h)^2 . \text{Konst.},$$

wenn v_h die Geschwindigkeit in der Höhe h über dem Innenkegel bezeichnet. Der Zahlenwert des Proportionalitätsfaktors folgt aus dem Einsetzen von $v_1 = 300$ für $h = 0$ in die obige Gleichung und wird konst. $= 6{\cdot}7$ gefunden.

Es schien zweckmässig, bestimmte, wenn auch willkürliche Annahmen über die Strömungsgeschwindigkeiten zu machen, um im folgenden überhaupt rechnen zu können; es ist auch zu bemerken, dass die möglichen Werte der Strömungsgeschwindigkeiten durch Gaskonsum und Apparatdimensionen in ziemlich enge Grenzen eingeschlossen sind.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten finden wir nun aus der Beziehung:

$$\frac{dc}{dt} = v \frac{dc}{dh}.$$

Die Werte von v sind identisch mit den soeben besprochenen linearen Strömungsgeschwindigkeiten, $\frac{dc}{dh}$ ist die Änderung der räumlichen Ammoniakkonzentration mit der Höhe. Für die Berechnung sind die reziproken Werte $\frac{dh}{dc}$ durch Anlegen von Tangenten an die Kurve im Diagramm A gemessen worden. Die einfachste Annahme ist die der ersten Ordnung für die Reaktion der Ammoniakzersetzung. Dann ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante:

$$K = -\frac{1}{c}\frac{dc}{dt} = -\frac{v}{c}\frac{60}{\frac{dh}{dc}}.$$

Die Ermittlung der Differentialquotienten $\frac{dh}{dc}$ durch Anlegen von Tangenten an die Kurve enthält bereits die Mittelwertsbildung auf graphischem Wege, die eine umständliche Berechnung erspart. Das Vorgehen bei der Behandlung der Reaktionsgeschwindigkeit weicht von dem üblichen aus dem Grunde so sehr ab, weil ja hier eine Reaktion bei schnell sinkender Temperatur zu untersuchen war.

Das Konzentrationsmass fällt aus der Konstante erster Ordnung heraus; man kann daher für die Ammoniakkonzentration die Analysenzahlen ohne weiteres in die Rechnung einsetzen. Um auf die übliche Einheit von reziproken Minuten überzugehen, wurde der Faktor 60 in den Zähler eingeführt, da die Strömungsgeschwindigkeiten in cm/sek. angegeben waren.

Tabelle 4.

Zur Reaktionsgeschwindigkeit im Zwischengase.

h	v	c	$\frac{dh}{dc}$		K_t	
Höhe über dem Innenkegel in mm	Strömungsgeschwindigkeit in cm/sek.	NH_3-Konzentration in % des trockenen Zwischengases	Höhenänderung für 1% NH_3-Zerfall in cm	Temperatur (korr.) in °C.	Reaktionsgeschwindigkeit in min.$^{-1}$	$b = \frac{K_{t+10}}{K_t}$
4	27	5·05	0·5	1615	802	1·073
10	22·8	4·39	1·65	1410	189	1·042
15	19·4	4·14	2·15	1320	131	1·044
20	16·7	3·93	2·75	1240	92·7	1·047
30	11·7	3·59	3·5	1130	55·9	1·058
40	8·7	3·34	4·3	1040	35·5	1·06
50	6·7	3·13	5·4	950	23·8	1·086
60	6·0	2·98	7·7	880	15·7	—

(Werte für b: Mittel 1·059)

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Ammoniakzersetzung sind in der Tabelle 4 aufgezeichnet. 4 mm oberhalb des Innenkegels finden wir den Wert 800, 60 mm oberhalb des Innenkegels noch fast 16; auf diesem Wege sinkt die Geschwindigkeit nur auf den fünfzigsten Teil, während die Temperatur von 1600° auf 900° fällt. In der üblichen Weise berechnet, ergibt das für den Koeffizienten $b = \frac{K_{t+10}}{K_t}$ den durchschnittlichen Wert 1·06 (genauer 1·059). Der Zweck der Tabelle 4 ist natürlich nicht, die Reaktionsordnung zu prüfen, wofür die gewonnenen Daten bei weitem nicht ausreichen würden, sondern die Grössenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Höhenlagen des Zwischengases zu ermitteln und mit dessen andern Eigenschaften (Temperatur, Lichtemission) zu vergleichen.

Von grösstem Interesse ist der Vergleich der hier gefundenen Zersetzungsgeschwindigkeiten mit den Beobachtungen, die Bodenstein in erhitzten Quarzgefässen angestellt hat[1]). Dort wurde nämlich eine lang-

[1]) Bodenstein u. Kranendieck, Nernstfestschrift S. 99 (1912).

same Wandreaktion ohne nennenswerte Geschwindigkeit der Reaktion im Gasraum bei derselben Temperatur beobachtet, bei der in der Flamme noch kräftige Zersetzung stattfindet. In der Flamme findet sich bei 880° C. die Konstante 15·7, welche einem hälftigen Zerfall in 2·8 Sekunden und einem Abfall der Ammoniakkonzentration in 1 Minute auf den 10^7ten Teil ihres Wertes entspricht, während sich im Quarzgefäss bei 880° die Beobachtungen der langsamen Wandreaktion über Stunden erstreckten. Daraus ist ersichtlich, dass die Zersetzung des Ammoniaks im Zwischengase der Flamme keine thermische, sondern eine durch spezifische Flammeneigenschaften bedingte ist. Mit diesem Umstande hängt auch der abnorm geringe „Temperaturkoeffizient" der Reaktion zusammen.

Von der Lichtemission des ammoniakhaltigen Zwischengases der gespaltenen Flamme ist schon früher[1]) mitgeteilt worden, dass sie sehr lichtschwach ist und wenige Millimeter oberhalb des Kegels noch sehr viel schwächer wird, aber keine deutliche Begrenzung nach oben aufweist. Sorgfältige okulare Beobachtungen an der hier analytisch und thermisch untersuchten Flamme zeigten, dass das Leuchten mindestens so weit nach oben verfolgt werden kann als der Ammoniakzerfall, und dass es das Ammoniakspektrum zeigt. Der Intensitätsabfall in höhern Gasschichten ist für längere Wellen ungleich schwächer als für kürzere, so dass zuletzt fast nur mehr rotes Leuchten sichtbar ist.

Diese Beobachtungen geben für sich keine Anhaltspunkte zur Entscheidung, ob rein thermisches Leuchten vorliegt oder nicht. Da aber der Ammoniakzerfall, dessen Geschwindigkeit immer mit der Helligkeit des Ammoniakspektrums völlig parallel geht, als nichtthermisch erwiesen ist, wird das gleiche auch für das Leuchten sehr wahrscheinlich. Man muss erwarten, dass in Gefässen erhitztes Ammoniak bei den Temperaturen, die es noch nicht zum Zerfall im Gasraum bringen, keine Lichtemission zeigen wird.

III. Über die Cyanflamme.

1. Bereitung des Cyans.

Reines Cyangas wurde bisher immer durch Erhitzen von Mercuricyanid dargestellt. Für die grössern, in dieser Arbeit erforderlichen Mengen wäre diese Darstellungsmethode sehr unbequem und kostspielig gewesen. Es wurde darum auf die Bildungsweise aus Cyankalium und Cuprisulfat in wässeriger Lösung zurückgegriffen, deren Ausbildung als

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 76, 560 (1911).

Darstellungsmethode schon manchmal versucht worden ist, aber bisher an der Zersetzlichkeit des Cyans ein Hindernis fand[1]). Die ersten unternommenen Versuche hatten auch hier kein besseres Resultat. Die quantitative Verfolgung der Reaktion mit kleinen Mengen ergab aber fast die theoretische Ausbeute. Der Unterschied der Versuchsbedingungen in den Versuchen mit grössern und kleinern Mengen wurde in der schnellern Entfernung des gebildeten Cyans in letzterem Falle erkannt. Es bestätigte sich, dass auch bei Verarbeitung grosser Mengen die Ausbeuten erträglich werden, wenn man für schleunigste Entfernung des entstandenen Cyans Sorge trägt. Zu diesem Zweck wurde bei möglichst starkem Minderdruck gearbeitet und die Lösung dauernd im Sieden erhalten. Das Cyan wurde in Äther—Kohlensäuremischung kondensiert. Sehr störend war die Bildung erheblicher Mengen von nichtkondensierbaren Gasen, (N_2, CO, CO_2) die sich in der Apparatur ansammelten und den Druck zum Steigen brachten. Es blieb nichts anderes übrig, als diese von Zeit zu Zeit abzupumpen; sehr lästig war der starke Wechsel in der Siedetemperatur der Entwicklungslösung, der mit den Druckänderungen verknüpft war. Es wurde nach folgender Weise verfahren.

Ein 3 Literrundkolben aus Jenaer Glas wurde mit einem weiten Kugelkühler, einem Tropftrichter und einem Einleitungsrohr versehen. Vom obern Ende des Kühlers führte der Weg des entwickelten Gases durch eine Kühlschlange (Eiswasser), durch eine Reihe von Waschflaschen mit salpetersaurer $AgNO_3$-Lösung und durch Trockenröhren mit $CaCl_2$ und P_2O_5. Alle Teile des Gaswegs, insbesondere die Waschflaschen, waren darauf eingerichtet, einen sehr kräftigen Gasstrom ohne Drosselung aufzunehmen und in genügende Berührung mit den eingeschaltenen Reagenzien zu bringen. Hinter dem Kühler führte eine Abzweigung zur Luftpumpe. Die Kondensationseinrichtung war die von Stuckert beschriebene.

Der Rundkolben wurde mit einer schwach erwärmten Lösung von 500 g kristallisierten Kupfersulfats in 1 Liter Wasser beschickt und die ganze Apparatur bis zum heftigen Sieden der Lösung evakuiert. Dann wurden die Hähne zur Luftpumpe abgedreht, so dass Entwicklungs- und Kondensationsanlage ein geschlossenes System bildeten, und das Kondensationsgefäss mit Äther—Kohlensäure abgekühlt. Durch den Tropftrichter wurde eine konzentrierte Lösung von Cyankalium[2]) in kleinen

[1]) Siehe Abegg, Handb. d. anorg. Chem. Bd. III. 2, 221, und L. Stuckert, Dissert. Karlsruhe.

[2]) Käufliches Cyankalium wurde unter möglichstem Ausschluss von Sauerstoff und

Portionen einfliessen gelassen. Das entwickelte Cyan kondensierte sich nach Durchstreichen der Reinigungsvorrichtungen in dem Kondensationsgefäss in Form schneeweisser Kristalle. Die gleichzeitig gebildeten permanenten Gase erhöhten den Druck, und um den Kolbeninhalt im Sieden zu erhalten, musste sehr kräftig geheizt werden. Dies geschah nicht nur durch starke Brenner, sondern auch durch Einleiten von (luftfreiem) Wasserdampf durch das Einleitungsrohr des Rundkolbens. Wenn der Druck eine Atmosphäre erreichte, wurde die Entwicklung unterbrochen, die Kondensation des entstandenen Cyans abgewartet, und die Fremdgase aus dem Kondensationsgefäss durch die Luftpumpe abgesaugt. Die Flüssigkeit im Kolben musste wieder auf den dem niedrigern Druck entsprechenden Siedepunkt abgekühlt werden. Diese Operationsfolge wiederholte sich bei der Aufarbeitung der angegebenen Kupfersulfatmenge mehrere Male. Wenn nahezu so viel Cyankalium eingeführt war, als der Gleichung

$$6\,KCN + 2\,CuSO_4 = (CN)_2 + 2\,KCu\,(CN)_2 + 2\,K_2SO_4$$

entspricht, und die Farbe der Kupferlösung nur mehr schwach zu sehen war, wurde die Operation abgebrochen. Es wurde sofort ein zweiter Rundkolben mit der gleichen Kupfersulfatmenge an die Stelle des ersten gesetzt und die Entwicklung wiederholt. Die Kondensationseinrichtung erlaubte, die Ausbeute von drei solchen Entwicklungen auf einmal zu verarbeiten. Jede Entwicklung lieferte ungefähr 40 g Dicyan, also etwa dreiviertel der theoretischen Ausbeute.

Die Reinheit des kondensierten Cyans schien eine vorzügliche zu sein. Schwierig ist bloss die Trennung vom Cyanwasserstoff, der gleichzeitig in beträchtlichen Mengen entwickelt wird, selbst wenn die Lösungen, wie oben erwähnt, kräftig alkalisch gemacht werden[1]). Das einzige brauchbare Trennungsmittel für Cyan und Cyanwasserstoff ist eine stark salpetersaure Silbernitratlösung[2]). Es wurden immer so viele Waschflaschen mit dieser Lösung eingeschaltet, dass in der letzten keine Spur einer Trübung durch Cyansilberausscheidung bemerkt werden konnte.

Kohlensäure in kaltem Wasser gelöst, von Carbonat und Cyanat durch Fällen mit Chlorcalciumlösung befreit und vom entstandenen Schlamm nach dem Absitzen abgehebert. Sowohl der Cyankalium- als auch der Kupfersulfatlösung wurden pro Liter 20—50 ccm Kalilauge (1 : 1) zugesetzt.

[1]) Überraschenderweise kann auch bei ziemlich alkalischen Lösungen nach obiger Arbeitsweise eine lästige Zersetzung des Cyans vermieden werden. Stärkere Alkalität ist natürlich mit der Darstellungsmethode nicht vereinbar.

[2]) Wallis, Lieb. Ann. **345**, 353 (1906).

Die Destillation des Cyans aus dem dünnwandigen, waschflaschenartigen Kondensationsgefäss in das Druckgefäss ging auch bei den grössern, hier erzeugten Mengen glatt von statten. Als Druckgefäss wurde an Stelle der kleinen Stuckertschen Glasbombe eine Stahlbombe von 1 Liter Inhalt benutzt. Als Hauptventil war in diese ein sorgfältig ausgeprobtes Rossignolventil eingesetzt, an das sich eine starkwandige Kupferkapillare von 3 mm lichter Weite und 0·5 m Länge anschloss. An deren Ende befand sich ein zweites Rossignolventil mit Schlauchansatz. Um das Cyan aus dem Kondensationsgefäss in die Bombe zu destillieren, wurde diese mit Äther—Kohlensäuremischung abgekühlt. Für die kurze Zeit der Destillation war ein aus zwei zylinderförmigen Blechdosen mit isolierender Baumwolleschicht hergestelltes Kühlgefäss vollständig ausreichend. Die Destillation erfolgte stets ohne Hinterlassung einer Spur von Rückstand.

Bevor grössere Mengen verflüssigten Cyans erzeugt und in der Stahlbombe aufgespeichert wurden, war es geboten, über die Explosionsgefahr dieses Stoffes Versuche anzustellen. Insbesondere der Vergleich mit dem Acetylen, dessen Zersetzungswärme (50 Kal. pro Mol) von derjenigen des Cyans (72 Kal. pro Mol.) noch übertroffen wird, legte die Möglichkeit nahe, dass Cyan bei höherem Druck und besonders in verflüssigtem Zustand explosionsgefährlich sei[1]). Zur Beantwortung dieser Frage wurde flüssiges Cyan der Einwirkung elektrischer Funken ausgesetzt. Ein starkwandiges Glaskügelchen von etwa 2 ccm Inhalt mit eingeschmolzenen Platindrähten und angesetztem Kapillarhahn wurde zur grössern Hälfte mit verflüssigtem Cyan gefüllt. Obgleich die Platindrähte im Innern der Glaskugel nur wenige mm Abstand hatten, schlugen die Funken eines Induktoriums leichter aussen zwischen den mehrere cm voneinander entfernten Einschmelzstellen der Platindrähte über als durch die Flüssigkeit. Als aber durch Drehung des Kügelchens die Platinspitzen aus der Flüssigkeit in den Gasraum gebracht wurden, schlugen Funken von grosser Lichtstärke über, und infolge der hervorgebrachten Verunreinigung gelang es nachher, auch in der Flüssigkeit Funken zu erzeugen. Kräftige Ausscheidung schwarzer Flocken zeigte eine allmähliche Zersetzung des Cyans an, aber eine Explosion erfolgte nicht. Nach etwa einer Minute Gesamtdauer wurde mit dem Durchschlagen der Funken aufgehört, da die erzeugte Stickstoffmenge einen ziemlich hohen Druck hervorgebracht haben musste. Der Nach-

[1]) Dass Cyangas bei Atmosphärendruck durch Erhitzen auf Rotglut oder durch elektrische Funken nur allmählich zersetzt, durch Knallquecksilber aber zur Explosion gebracht wird, hat schon Berthelot gezeigt (Compt. rend. **95**, 955 1882).

weis, dass das verflüssigte Cyan, auch wenn es zur Zersetzung gebracht wird, nicht zur Explosion neigt, war mit dem beschriebenen Versuch in einem für diese Arbeit hinreichenden Ausmass erbracht[1]). Die Ermittlung der Bedingungen, unter welchen Cyanexplosionen möglich sind, steht noch aus.

Herstellung der Cyanflammen.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Cyans wurde mit einem Strömungsmanometer (Füllflüssigkeit Quecksilber) gemessen. Eine Verschmutzung des Quecksilbers trat nur sehr allmählich ein. Das Manometer wurde mit Cyan geeicht, indem das Cyan aus der Bombe durch das Manometer in einen geeichten Quecksilbergasometer strömte, der als variable Belastung ein Gefäss mit ausströmendem Quecksilber trug, um den jeweiligen Auftrieb der Gasometerglocke auszugleichen. Die beim Ammoniak erwähnte Schwierigkeit, dass bei konstanter Stellung der Rossignolventile die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases zurückgeht, trat bei der kleinen Cyanbombe in ungemein verstärktem Masse auf. Temperierung von Bombe und Ventil durch Wasser war auch hier nützlich[2]), doch konnte auf Nachregulieren von Hand bei den gewöhnlichen Strömungsgeschwindigkeiten nicht verzichtet werden. Dieser Umstand war der Gewinnung exakter Ergebnisse sehr hinderlich. Für Sauerstoff und Luft wurden Strömungsmanometer mit Wasser als Flüssigkeit verwendet. Die Mischung von Cyan mit Luft oder Sauerstoff geschah bei mässigen Strömungsgeschwindigkeiten in einem Gummischlauch, bei grössern in einem eisernen, starkwandigen Rohr. Ein Zurückschlagen der Explosion in den Mischraum kam nur vor, wenn der Cyanvorrat unvermutet zur Neige ging.

2. Die Cyanluftflamme.

Die Cyanluftflamme wurde aus Porzellanrohren von 4—9 mm lichter Weite gebrannt. Die Spaltung wurde mit Jenaer Glaszylindern von 38 und von 60 mm Steckweite vorgenommen, die mit Hilfe von Korkstopfen und darüber gezogenen Gummiringen auf die Porzellanrohre aufgesetzt wurden. Die Flamme zeigt, ähnlich der Kohlenoxydluftflamme eine sehr geringe Neigung, auf der Brennermündung aufzusitzen[3]), und

[1]) Die Versuche von E. Briner u. A. Wroczynski (Compt. rend. **151**, 314 1910) zeigen ebenfalls die grosse Trägheit der Cyanzersetzung unter hohem Druck.

[2]) Die gelegentliche Verwendung von lauwarmem Wasser, die noch bessere Wirkung gibt, rächte sich durch Polymerisation eines ganzen Bombeninhalts.

[3]) Die „Neigung auf dem Brennerrand aufzusitzen", d. h. die Unempfindlichkeit einer Flamme gegen Wärmeabfuhr durch benachbarte Körper, hängt mit der

brennt daher in gespaltenem Zustande recht unruhig. Versuche mit dieser Flamme sind schon unmittelbar nach dem Auffinden der Flammenspaltung von Smithells und Dent[1]) angestellt worden.

Diese fanden durch Zwischengasanalyse, dass in Innenkegeln mit überschüssigem Cyan der grösste Teil des beigemengten Luftsauerstoffs zur Kohlenoxydbildung verbraucht wird, aber doch gleichzeitig kleine Mengen von Kohlendioxyd und Stickoxyd auftreten. Sie geben folgende Tabelle für die Zusammensetzung des Zwischengases

	I	II	III	IV	V	VI	VII
$(CN)_2$	7·4	6·1	4·3	3·8	0·1	0	0
CO_2	0·5	0·8	1·4	1·5	4·7	5·8	8·6
CO	25·5	25·4	25·2	24·4	22·0	19·9	15·3
N_2	65·8	66·9	68·5	69·2	73·3	74·3	75·2
NO[2])	0·8	0·7	0·6	1·1	0·0	0·4	0·9

Die Versuche sind nach fallendem Cyan—Sauerstoffverhältnis im Frischgas geordnet. Solange dieses Verhältnis grösser ist als 1, erscheint das Zwischengas cyanhaltig. Die Verfasser scheinen angenommen zu haben, dass alles Cyan, das nicht im Innenkegel oxydiert wird, unversehrt ins Zwischengas übergeht. Die Richtigkeit dieser Annahme lässt sich prüfen, wenn man mit ihrer Hilfe auf den Gehalt des Frischgases an Sauerstoff und Stickstoff zurückrechnet. Eine einfache Überlegung liefert hierfür die Formeln

$$O_2 \text{ (Frischgas)} = {}^1/_2 (CO + NO) + CO_2$$

$$N_2 \text{ (Frischgas} = N_2 \text{ (Zwischengas)} + {}^1/_2 NO - {}^1/_2 (CO + CO_2).$$

Waren die gemachten Voraussetzungen richtig, so müssen die gefundenen Gehalte des Frischgases an Stickstoff und Sauerstoff im gleichen Verhältnis stehen wie in der atmosphärischen Luft, nämlich im Verhältnis ${}^{79·2}/_{20·8} = 3·81$. Wenn man für die obigen sieben Analysenbeispiele nach den beiden Formeln Stickstoff und Sauerstoff im Frischgas berechnet und die Sauerstoffzahlen mit 3·81 multipliziert, erhält man folgende Werte:

Fortpflanzungsgeschwindigkeit zusammen, derart, dass Explosionen von hoher Geschwindigkeit besser aufzusitzen pflegen. So sitzen z. B. Wasserstoffflammen sehr gut, Kohlenoxydflammen sehr schlecht auf. (Siehe auch S. 547 und 559.) Jene beiden Eigenschaften der Flammen gehen aber keineswegs immer parallel. Bemerkenswert gut ist das Aufsitzen von Flammen mit Sauerstoffüberschuss, das an den Flammen aller brennbaren Gase beobachtet werden kann.

[1]) Journ. Chem. Soc. **65**, 603 (1894).

[2]) Eigentlich ein Gemisch von NO und NO_2. Der gesamte Gehalt an Stickoxyden ist so klein, dass diese Unterscheidung wenig ausmacht.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
N_2 direkt ber.	53·2	54·2	55·5	56·8	60·0	61·6	63·7
N_2 aus O_2 ber.	52·0	52·8	53·5	53·3	59·8	60·8	63·6
Differenz	+ 1·2	+ 1·4	+ 2·0	+ 3·5	+ 0·2	+ 0·8	+ 0·1

Bei Sauerstoffüberschuss stimmen die beiden Zahlenreihen gut überein. Bei Cyanüberschuss aber hat der aus Sauerstoff berechnete Stickstoff niedrigere Beträge als der aus der Zwischengasanalyse direkt berechnete, das Stickstoff—Sauerstoff-Verhältnis erweist sich grösser als das der atmosphärischen Luft; und zwar wächst die Differenz mit der Flammentemperatur. Der hohe Stickstoffgehalt des Zwischengases zeigt an, dass in obiger Rechnung ein stickstoffliefernder Vorgang nicht berücksichtigt wurde, nämlich die Cyanzersetzung. Die angestellte Überlegung lehrt also, dass in den Versuchen von Smithells und Dent eine teilweise Zersetzung des überschüssigen Cyans stattgefunden hat, und zwar um so stärker, je luftreicher und daher heisser die Flamme war. Die hiermit verbundene Ausscheidung kleiner Kohlenstoffmengen kann leicht übersehen werden, wenn sie in feinverteilter Form erfolgt.

Das Auftreten von Kohlendioxyd im Zwischengas neben überschüssigem Cyan gab den Verfassern Anlass zu Hypothesen über den Reaktionsmechanismus der Verbrennung. Wir werden kaum hoffen dürfen, auf diesem Wege zu sicheren Schlüssen zu kommen; wohl aber werden wir diesen Fall von Reaktionsträgheit als Beweis ansehen, dass der unscharfe Innenkegel der Cyanluftflamme nicht mit einem scharfen Innenkegel einer Bunsenflamme, sondern etwa mit einem eben entleuchteten, aber noch unscharfen, blassblauen Kegel einer Methan—Sauerstoffflamme[1]) oder mit einem sehr ammoniakreichen Kegel einer Ammoniak-Sauerstoffflamme zu vergleichen ist.

Die obige Tabelle von Smithells und Dent zeigt, dass aus Innenkegeln, denen auf 1 Volumen Cyan mehr als 1 Volumen Luftsauerstoff zugeführt wird, kein Cyan entweicht. Dort besteht das Zwischengas nur aus Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und kleinen Mengen von Stickoxyden. Cyanhaltiges Zwischengas macht sich im Aussehen der Flamme durch eine rötliche Aureole um den Innenkegel kenntlich, während cyanfreies Zwischengas eine blaue Aureole zeigt.

Die Beobachtungen von Smithells und Dent wurden in dieser Arbeit qualitativ bestätigt. Meistens wurde anstatt mit Luft mit Ge-

[1]) Diese Flamme liefert Acetylen neben Wassergas, analog dem eben besprochenen Auftreten von Cyan neben Kohlendioxyd, siehe Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 74 (1913).

mischen aus Luft und Sauerstoff gearbeitet. Hinzuzufügen ist, dass in der Nähe der Explosionsgrenze (mit viel Cyan) charakteristische Unregelmässigkeiten auftreten, die auch in andern Flammen, zumal in der Benzolflamme beobachtet worden sind. Im Kreise herum wechseln dann Stellen ab, an denen die Verbrennungsfläche wohl, und an denen sie ungenügend ausgebildet ist; letztere erscheinen als „Kanten“ am Innenkegel. Bei der Benzolflamme sind die Kanten von ausgeschiedenem Kohlenstoff leuchtend und russen; bei der Cyanflamme erscheinen sie lichtlos.

Im Spektroskop zeigt der Innenkegel der Cyanluftflamme, sowie die rötliche Zwischengaszone immer das Cyanspektrum, sowie ein sehr schwaches Swanspektrum. Die Intensitätsverhältnisse sind aber sehr verschieden: Im Innenkegel sind die kurzwelligen Cyanbanden verhältnismässig stark und werden es noch mehr in luftreichen Flammen, in der Zwischengaszone überwiegt der langwellige Spektralteil, und zwar nimmt in diesem mit zunehmender Höhe die Intensität der langwelligsten Strahlen am wenigsten ab. Daher stammt die rötliche Farbe dieser Zone; die Analogie mit den Beobachtungen an einer gespaltenen Ammoniak—Sauerstoffflamme bei grossem Ammoniaküberschuss ist auffallend. Das Swanspektrum ist im Zwischengas sehr schwach. Die blaue Aureole, die bei Abwesenheit von Cyan im Zwischengas auftritt, hat kontinuierliches Spektrum wie die der Kohlenoxydflamme. In solchen Flammen, die durch Beimischung von Sauerstoff zur Luft genügend heiss gemacht wurden, trat bei Cyanüberschuss deutliches Russen ein.

Es wäre von Interesse, zu erfahren, ob im Zwischengase der Cyanluftflamme die Aussendung des Cyanspektrums von einer Zersetzung des Cyans in die Elemente begleitet ist. Eine analoge genaue Untersuchung wie bei der Ammoniakflamme würde indes in diesem Fall auf erheblich ungünstigere Bedingungen stossen. Von einer quantitativen Verfolgung des Cyangehaltes im Zwischengas wurde daher abgesehen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass das Cyan ähnlich dem Ammoniak im Zwischengas eine langsame Zersetzung nichtthermischen Charakters erfährt, deren Geschwindigkeit der Helligkeit des Leuchtens parallel geht.

Dass Cyan in erhitzten Gefässen nicht merklich leuchtet, haben Smithells und Dent beobachtet, und die Trägheit der thermischen Cyanzersetzung im Gasraum dürfte nach allem, was wir wissen, ausserordentlich gross sein.

Zwei Beobachtungen über das Verhalten des Cyans in Flammen mögen noch hier Platz finden. 1. Gemische von Cyan und Stickoxyd

explodieren bei Zündung mit einem **kräftigen** elektrischen Funken[1]) mit sehr heller Flamme, während Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan mit Stickoxyd in allen Mischungsverhältnissen für gewöhnliche Arten der Zündung inexplosibel sind. 2. Mischt man einem in Luft brennenden Cyanstrahl Wasserstoff oder Leuchtgas bei, so wird die Pfirsichblütenfarbe der Cyanflamme in Gelb verwandelt: das Ammoniakspektrum tritt auf, und das Cyanspektrum wird so sehr geschwächt, dass es bei okularer Beobachtung im Spektroskop nicht wahrzunehmen ist[2]). Das gleiche gilt von der Lichtemission einer Leuchtgas—Sauerstoffflamme mit Stickoxydzusatz, in der Cyanwasserstoff und in kleinerer Menge Ammoniak zugegen sind. **Dies beweist, dass der Cyanwasserstoff in Flammen kein Cyanspektrum aussendet.**

3. Die Cyan—Sauerstoffflamme.

Schon mehrfach ist im Laufe spektroskopischer Untersuchungen ein Strahl von Cyangas in einer Sauerstoffatmosphäre gebrannt worden[3]). Ausser einigen spektralen Beobachtungen finden sich aber keine weitern Angaben darüber. Die Cyan—Sauerstoffflamme nimmt unter den Flammen eine Ausnahmestellung ein, welche darin beruht, dass sie eine Reaktion von hoher Wärmetönung verwirklicht, bei der **nur zweiatomige Gase entstehen.** Gleiche Volumina Cyan und Sauerstoff verbrennen nach der Gleichung

$$(CN)_2 + O_2 = 2\,CO + N_2,$$

soviel wir wissen, nahezu vollständig und ohne Nebenreaktionen. Die meisten Kohlenwasserstoffe geben bei der Verbrennung mit so wenig Sauerstoff als eben hinreicht, ihren Kohlenstoff in Kohlenoxyd zu verwandeln, viel Russ und teerartige Produkte. Nur das **Acetylen** hat eine so hohe Zersetzungswärme, dass die Reaktion nach der Gleichung

$$C_2H_2 + O_2 = 2\,CO + H_2$$

glatt erfolgt. Diese Flamme hat grosse Ähnlichkeit mit der Cyan—Sauerstoffflamme und teilt mit ihr viele der im folgenden besprochenen Eigenschaften. Immerhin steht sie in der erreichten Temperatur hinter ihr zurück und lässt sich schwerer in gemischtem und gespaltenem Zu-

---

[1]) Die beiden Platinspitzen der Eudiometerröhre müssen mehrere Millimeter Entfernung voneinander haben, um Zündung zu ermöglichen.

[2]) Liveing und Dewar (Proc. Roy. Soc. **34**, 418, 1882) fanden in langexponierten Spektralaufnahmen solcher Flammen die beiden kurzwelligsten (sehr empfindlichen) Cyanbanden.

[3]) Siehe vor allem Liveing u. Dewar, l. c.

stand handhaben, so dass sie trotz der bequemen Beschaffung des Acetylens auch experimentell grosse Nachteile aufweist.

Die Folge der Erzeugung zweiatomiger Gase in einer Reaktion von hoher Wärmetönung ist die Erreichung einer ausserordentlich hohen Temperatur. Die Ursachen, welche sonst die Flammentemperaturen trotz hoher Wärmetönungen herabdrücken: unvollständige Verbrennung infolge der Dissociationsgleichgewichte und stark mit der Temperatur ansteigende spezifische Wärme sind an die Entstehung der dreiatomigen Gase (H_2O, CO_2, usw.) geknüpft[1]. Wenn man kalorimetrisch die Maximaltemperatur der Cyan—Sauerstoffflamme berechnet, indem man die Zersetzungswärme von 1 Mol Cyan mit 72 Kal., die Bildungswärme von 2 Mol CO mit 2×29 Kal. und die mittlere spezifische Wärme von 1 Mol CO oder N_2 mit $4{\cdot}9 + 0{\cdot}00045\,t$[2]) ansetzt, so ergibt die Rechnung **4740⁰**. Natürlich sind die spezifischen Wärmen der Gase bei Temperaturen von mehr als 2500⁰ nicht bekannt und vielleicht höher als die extrapolierten Werte. In der heissen Flamme bilden sich ferner, zumal wenn die Gasmischung nicht sehr genau dem Äquivalenzpunkt entspricht, kleine Mengen endothermer Produkte (Cyan, Stickoxyd); endlich steigen die Wärmeverluste — ceteris paribus — rapid mit der Flammentemperatur. Trotzdem ist es wahrscheinlich, dass die Maximaltemperatur der Flamme nicht unter 4000⁰ liegt. In jedem Falle ist sie bedeutend höher als irgendeine bisher erreichte Flammentemperatur[3]. Die Temperatur der Acetylen—Sauerstoffflamme berechnet sich nach dem kalorimetrischen Schema mit den extrapolierten Werten der spezifischen Wärmen für das Mischungsverhältnis 1 : 1 auf etwa 4200⁰. Bei dem Mischungsverhältnis 1 : 2·5, das der vollständigen Verbrennung des Acetylens zu Wasser und Kohlensäure entspricht, ist die Temperatur wahrscheinlich niedriger als bei der unvollständigen Verbrennung, die auf die ganze Verbrennungswärme des Wasserstoffs und Kohlenoxyds verzichtet, aber zweiatomige Gase liefert. Die Maximaltemperatur der Acetylenflamme dürfte bei einem Mischungsverhältnis zu suchen sein, das auf 1 Vol. Acetylen nur wenig mehr als 1. Vol. Sauerstoff enthält[4].

Sowohl die Flamme des Cyans wie die des Acetylens müssen, wenn sie mit etwas mehr als einem Vol. des brennbaren Gases pro

[1]) Auch die ultrarote Strahlung — die Hauptquelle der Wärmeverluste an die Umgebung — ist bei den dreiatomigen Gasen stärker als bei den zweiatomigen.

[2]) Pier, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 536 (1909).

[3]) Nur durch Verwendung des Ozons könnte man noch heissere Flammen erzielen.

[4]) Tatsächlich arbeiten die üblichen Acetylenschweissbrenner mit einem Verhältnis von etwa $^4/_3$ Sauerstoff auf 1 Acetylen.

Vol. Sauerstoff gebrannt werden, elementaren Kohlenstoff erzeugen, der bei der hohen Temperatur bereits einen merklichen Dampfdruck haben sollte. Die in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen lassen kaum einen Zweifel, dass in den Flammen der genannten Zusammensetzung wirklich dampfförmiger Kohlenstoff enthalten ist.

Die Cyan—Sauerstoffflamme zeigt in Zusammensetzung, Temperatur und spektroskopischen Erscheinungen eine ausserordentliche Ähnlichkeit mit dem elektrischen Kohlelichtbogen. Die mächtige Energiekonzentration in dieser Flamme erzeugt spektrale Erscheinungen, die sich den in elektrischen Entladungen beobachteten mehr annähern, als es bei andern Flammen der Fall ist.

Es sei noch erwähnt, dass die Verbrennung des Cyans im Sauerstoff zu den wenigen chemischen Reaktionen zu gehören scheint, die von der Anwesenheit von Wasserspuren unabhängig sind.

Mit der hohen Temperatur und der starken Volumvermehrung[1]) in der Cyan—Sauerstoffflamme hängt die enorme Fortpflanzungsgeschwindigkeit ihrer Explosionswelle zusammen, die nach Dixon[2]) über 2700 Meter in der Sekunde beträgt und fast alle Geschwindigkeiten von Explosionswellen in Gasgemischen übertrifft, obgleich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion durch Wärmeleitung bei der Cyan—Sauerstoffflamme hinter der vieler anderer Flammen zurückbleibt.

Beschreibung der Versuche an der Cyan—Sauerstoffflamme.

Die Flamme wurde aus Quarzröhrchen von 1—2 mm lichter Weite und 2—3 cm Länge gebrannt. Die Quarzröhrchen waren genau passend in Kupferbrenner eingesetzt und mit Paraffin gedichtet. Fast alle Versuche wurden mit Quarzröhrchen von ca. 1 mm lichter Weite angestellt; nur in wenigen Fällen wurden grössere Durchmesser mit entsprechend grösserem Gaskonsum verwendet.

Wird die Flamme gespalten, so breiten sich die aus dem Kegel strömenden Gase nicht über den Querschnitt des Spaltungszylinders aus, sondern bilden einen scharfen Gasstrahl, der nur eine geringe Breite einnimmt. Man musste die obere Öffnung des Spaltungszylinders auf etwa 1 cm verengern, damit sie von der Gasströmung gänzlich ausgefüllt wurde; sonst drang am Rande dieser Öffnung mit grosser Heftigkeit Luft in das Innere des Zylinders ein, und die Spaltung wurde

[1]) Aus 2 Molekülen Frischgas von 300° abs. entstehen 3 Moleküle von 4000° abs.; das ist eine Volumsteigerung auf das Zwanzigfache.

[2]) Journ. chem. Soc. **49**, 384 (1886).

illusorisch. Bei dieser Flamme zeigte sich auch die Verwendung enger Spaltungszylinder (3 cm) zweckmässig.

Gewöhnlich wurde bei Cyan—Sauerstoffmischungen, die sich von dem Verhältnis 1 : 1 nicht weit entfernten, die Geschwindigkeit jedes der beiden Gase zu etwa 250 ccm/Min. genommen. Dann erreichte der Innenkegel eine Höhe von ca. 3 mm. Wenn man die Kegelfläche zu 0·06 qcm annimmt, so folgt, dass sich die Explosion in der Sekunde um $\frac{500}{60 \cdot 0{\cdot}06} = 140$ cm gegen das Frischgas fortpflanzt[1]). Diese Geschwindigkeit nimmt unter den Explosionsgeschwindigkeiten der bekannten Gasgemische keineswegs einen besonders hohen Platz ein. Das Maximum der Explosionsgeschwindigkeit liegt, wie bei andern brennbaren Gasen, bei geringem Cyanüberschuss. Die Erwärmung des Brennerrandes durch die heisse Flamme ist eine auffallend geringe; sie ist eben gross genug, dass die Flamme gut aufsitzt. Als mittels eines solchen Quarzbrenners einmal ein annähernd hälftiges Gemisch von Wasserstoff und Cyan zur Verbrennung mit Sauerstoff gebracht werden sollte, wurde der Brenner weißglühend und schmolz, obgleich die Temperatur dieser Flamme tiefer liegt als die der Cyan—Sauerstoffflamme.

Ein Strahl von Cyangas, dem ein wenig Sauerstoff beigemischt ist, brennt an der Luft mit einer Flamme, die sich von einer sauerstofffreien Flamme nur durch grössere Helligkeit und besseres Aufsitzen auf dem Brenner unterscheidet. Eine Erhöhung des Sauerstoffzusatzes macht die Flamme heller und weisser; im Spektroskop zeigt sich neben dem Cyanspektrum ein starkes Swanspektrum. Mit noch mehr Sauerstoff wird die Flamme spaltbar; in diesem Zustande sendet sie ein äusserst helles, grünes Licht aus, das überwiegend aus Swanspektrum besteht.

In der gespaltenen Flamme geht dieser leuchtende Flammenteil nach oben zu in eine Russwolke über, welche die Wand des Spaltungszylinders schnell mit einem feinen, dichten Überzug von Russ bedeckt. In ungespaltenem Zustand russt die Flamme aus einem 1 mm-Quarzbrenner nicht, sondern die starkleuchtende Zone ist unmittelbar von einer blauen Kohlenoxydflamme umgeben, in der vollständige Verbrennung erfolgt. Brennt man aber aus einem 2 mm-Quarzbrenner mit entsprechend (ca. 4-fach) grösserem Gaskonsum, so stösst die Flamme bei gewissen Mischungsverhältnissen auch ungespalten starke Russwolken aus, weil der Luftzutritt nicht ausreicht.

[1]) Aus der Berechnung Fortpflanzungsgeschwindigkeit $= \frac{\text{Gaskonsum}}{\text{Verbrennungsfläche}}$ s. Gouy, Ann. chim. phys. [5] **18**, 27 (1879).

Nähert man sich durch Vermehrung des Sauerstoffzusatzes allmählich dem Mischungsverhältnis 1 : 1, so wird die leuchtende Zone kleiner und verschwindet schliesslich. Dann ist der Innenkegel äusserst scharf, von mässiger Helligkeit und sendet neben einem minder starken Swanspektrum ein Cyanspektrum aus, dessen kurzwelliger Teil sehr intensiv auftritt, während der langwellige relativ schwach ist. Das Zwischengas zeigt ein schwaches bläuliches Leuchten.

Wird das Verhältnis Cyan zu Sauerstoff kleiner als 1 gewählt, so ändert sich die Flamme nur wenig. Der Innenkegel bleibt scharf und verliert etwas an Helligkeit; noch mehr als vorher treten die Swanbanden und die langwelligen Cyanbanden gegen die kurzwelligen Cyanbanden zurück. Die Kegelfarbe ist ein schönes Violett. Das Zwischengas wird von einem ziemlich hellen, weisslichblauen Leuchten erfüllt, dessen Spektrum kontinuierlich ist. Sehr interessant sind die Erscheinungen in Flammen, deren Cyan—Sauerstoffverhältnis sehr nahe bei 1 liegt; sie lassen sich am deutlichsten beschreiben, indem man die Veränderungen bei allmählicher V e r k l e i n e r u n g des Sauerstoffzusatzes schildert.

Von der Seite des Sauerstoffüberschusses herkommend, gibt sich der Durchgang durch den Äquivalenzpunkt dadurch zu erkennen, dass die Farbe, mit der die Flamme ihre Umgebung beleuchtet, von Violett über Weiss in Grün umschlägt. Genauere Beobachtungen, die zum Teil an der Flamme eines 2 mm-Quarzbrenners angestellt wurden, lehrten folgendes. Bei schrittweiser Verringerung der Sauerstoffströmung um äusserst kleine Beträge umgibt sich der scharfe Innenkegel mit einer kleinen violetten Zone, die an Höhe und Breite wächst. Sie erscheint nach oben ziemlich scharf abgegrenzt; über ihr ist noch das weisslichblaue Leuchten des Zwischengases, wenn auch schwächer als bei Sauerstoffüberschuss, sichtbar. Sie sendet, wie der Innenkegel selbst, fast nur Cyanspektrum neben wenig Swanspektrum aus. Eine weitere Verminderung des Sauerstoffkonsums lässt aus der Spitze des Innenkegels eine kleine Zone hervorwachsen, die überwiegend ein sehr helles Swanspektrum emittiert, so dass an Stelle der Kegelspitze eine kleine Kugel gesetzt zu sein scheint. Die kleine Swanzone hat keine scharfe Begrenzung; auch die Kegelspitze verliert für das Auge ihre Schärfe, da zwischen ihr und der Swanzone keine sichtbare Begrenzung besteht. In diesem Zustand kompensieren sich die Lichtemissionen zu einem ziemlich reinen Weiss. Die weisslichblaue Lichtemission des Zwischengases wird viel schwächer. Die Swanzone dehnt sich bei weiterer Sauerstoffentziehung nach allen Seiten aus und umhüllt einen

immer grössern Teil des Innenkegels, der für das Auge nur noch in seinem untern Teile scharf erscheint. Das gesamte, von der Flamme ausgesendete Licht vermehrt seine Helligkeit erheblich und erhält die grüne Farbe, die für die vorwiegende Emission des Swanspektrums charakteristisch ist. Aus der Swanzone entsteigt Russ; das blaue Leuchten des Zwischengases ist verschwunden. Die Abnahme des Sauerstoffkonsums, die zur Hervorbringung aller soeben geschilderten Veränderungen erforderlich ist, dürfte wenige Prozente nicht übersteigen. Eine weitere Abnahme des Sauerstoffzusatzes vergrössert die Swanzone, verstärkt die Russbildung und führt schliesslich zu den Erscheinungen, welche einige Seiten früher beschrieben worden sind. Die ungespaltene Flamme zeigt die in unmittelbarer Nachbarschaft des Innenkegels befindlichen Erscheinungen ebenso wie die gespaltene.

Von analytischen Bestimmungen wurden bei der Cyan—Sauerstoffflamme nur diejenigen unternommen, die nötig waren, um die beobachteten Erscheinungen der entsprechenden Zusammensetzung der Flammengase zu ordnen. Vor allem musste untersucht werden, ob der beschriebene „Umschlag“ der Flammenerscheinungen wirklich bei dem Mischungsverhältnis Cyan zu Sauerstoff gleich eins eintritt. Die Angaben der Strömungsmanometer (unter Berücksichtigung des Reinheitsgrades des Sauerstoffs) zeigten für diesen Flammenzustand tatsächlich gleiche Strömungsgeschwindigkeit der beiden Gase an. Die Unsicherheit der verwendeten Strömungsmessung beträgt einige Prozent. Als einfachste analytische Methode wurde der Nachweis der beginnenden CO_2-Bildung in der gespaltenen Flamme gewählt[1]). Eine Kapillare aus schwer schmelzbarem Glase wurde in den obern Teil des Spaltungszylinders senkrecht eingeführt und mit ihr Zwischengasproben durch Barytwasser gesaugt. Es ergab sich, dass fast genau am „Umschlagspunkt“ der Flamme eine eben nachweisbare CO_2-Bildung auftrat. Bei der Zusammensetzung, die durch die beginnende CO_2-Bildung gekennzeichnet war, zeigte die Flamme eine kleine Swanzone auf der Kegelspitze, schien also ganz wenig Cyanüberschuss im mittlern Flammenteil zu enthalten. Die oben beschriebeuen Erscheinungen machen den Eindruck, als ob die Flammenmitte um einen sehr geringen Betrag kohlenstoffreicher wäre als der Flammenrand. Analoge Unterschiede in der Bruttozusammensetzung von Flammengasen für Mitte und Rand sind von F. Hiller[2]) in andern Flammen wahrscheinlich gemacht wor-

[1]) Das gleichzeitige Auftreten von Cyan und Kohlendioxyd infolge Reaktionsträgheit wie bei der Cyan—Luftflamme ist hier ausgeschlossen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 625 (1913).

den. In der Cyan—Sauerstoffflamme wird die exakte Untersuchung dieser Frage leider verhindert durch die Unmöglichkeit, mit den verfügbaren Mitteln eine genügend konstante Strömungsgeschwindigkeit des Cyans zu erreichen. Dass aber das beginnende Auftreten des Swanspektrums mit dem Einsetzen eines Kohlenstoffüberschusses über das Verhältnis $C:O = 1$ zusammenfällt, wird durch die angestellten Versuche bestätigt.

IV. Spektroskopischer Teil[1]).

1. Allgemeines.

Über die Zuordnung von Spektren.

Trotz der ungeheuren Vermehrung des Beobachtungsmaterials ist die chemische Grundlage der Spektroskopie: die Zuordnung der Spektren zu Stoffen oder Vorgängen noch sehr unsicher. Für Emissionsspektren sind wir über die Zuordnung zu Elementen kaum hinausgekommen; über die chemischen Individuen, die wir als Träger der Emissionen anzusehen haben, besitzen wir fast keine sichern Kenntnisse. Zumal die Verbindungsspektren der Metalloide sind noch fast alle strittig. Die Ursache dieser Unsicherheit liegt in dem Unvermögen, in den bisher benutzten emittierenden Medien die Bedingungen der Emission genau zu kennen und unabhängig voneinander zu variieren. Vor allem in den elektrischen Entladungen, die aus verschiedenen Gründen die bevorzugten Beobachtungsobjekte der Emissionsspektroskopie bilden, stehen wir ungenügend bekannten Bedingungen gegenüber. Die Lichtemission geht hier von einer Minderzahl von Partikeln aus, deren Zustand im Augenblicke der Lichtemission von der durchschnittlichen Beschaffenheit des Mediums extrem abweicht. Wenn eine Änderung der Zusammensetzung des Mediums das Spektrum der Entladung ändert, dann ist im allgemeinen nicht der Schluss zulässig, dass der unveränderten Erregung eine geänderte Zahl von Molekülen dargeboten wird, und hierdurch die spektralen Intensitäten sich ändern, sondern die Erregungsart selbst wird meist in verwickelter Weise umgestaltet.

Auch über die Eigenschaften der Flammen sind wir unvollkommen unterrichtet. Es scheint aber der Mühe wert, die neuern Fortschritte der Flammenforschung, die im wesentlichen der konsequenten Durchführung der Flammenuntersuchung bei konstanter Bruttozusammensetzung zu verdanken sind, in den Dienst der Spektroskopie zu

[1]) Über die spektroskopischen Ergebnisse dieser Arbeit ist in den Verhandl. d. d. physik. Ges. **15**, 1247 (1913) kurz berichtet worden.

stellen. Solche Flammen wurden verwirklicht durch Anwendung der Mischung und Spaltung; ihr Studium hat eine befriedigende Aufklärung über Temperaturen, chemische Gleichgewichte, elektrische Leitfähigkeiten in Flammen herbeigeführt. Das aus dem Innenkegel einer gespaltenen Flamme strömende Gasgemisch — Haber hat dafür die Bezeichnung Zwischengas eingeführt — ist in seiner chemischen Zusammensetzung unserer genauen Kenntnis zugänglich. Wenn sich das Gleichgewicht äusserst schnell einstellt, kann man die Konzentrationen der Bestandteile aus Temperatur und Bruttozusammensetzung mit Hilfe der bekannten Gasgleichgewichte berechnen; andernfalls kann man abgesaugte Gasproben in unverändertem Zustande zur Analyse bringen. Innerhalb weiter Grenzen sind, wie Haber und seine Mitarbeiter gezeigt haben, beide Wege gangbar und führen zu dem gleichen Ergebnis. Für spektroskopische Zwecke[1]) ist es von Wichtigkeit, dass auch Substanzspuren — z. B. Sauerstoff in reduzierenden Flammengasen — die unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit liegen, der thermodynamischen Berechnung zugänglich sind. Die Zusammensetzung, mit der das Zwischengas den Innenkegel verlässt, ändert sich in der Flamme weiterhin entweder gar nicht oder in langsamer, nach den obigen Methoden verfolgbarer Weise[2]). Das Arbeiten mit Flammengasen, deren Zusammensetzung und Temperatur bekannt sind und sich von Punkt zu Punkt nur wenig ändern, ist bei spektroskopischen Versuchen gewiss eine wesentliche Verbesserung[3]). Dass Zusammensetzung, Temperatur und Druck die optischen Eigenschaften des Zwischengases vollständig bestimmen, sind wir freilich nicht berechtigt anzunehmen; in einigen Fällen ist sogar das Gegenteil wahrscheinlich. Wir sind daher auch nicht in der Lage, die für die optischen Eigenschaften wirksamen Bedingungen ganz unabhängig zu variieren, denn wir müssen gewärtig sein, dass Änderungen der Zusammensetzung die Änderung anderer Bedingungen zur Folge haben können. Dieses Hindernis der Zuordnung von Spektren zu Stoffen und Vorgängen lässt sich auch in den gemischten Flammen nicht ganz beseitigen, wenn es auch gegenüber andern emittierenden Medien ganz bedeutend verringert ist.

Die Erwartung, dass sich Zwischengase gespaltener Flammen wegen des Zurücktretens der nichtthermischen Eigenschaften für die Zuordnung

---

[1]) z. B. für die Frage der Oxydspektra und des „Wasserdampfspektrums“.

[2]) Dies ist wesentlich für die Frage nach Vorgangsspektren, z. B. Oxydationsspektren.

[3]) Als hauptsächlichstes Hilfsmittel der Flammenspektroskopie wurden bisher Gebläseflammen angewendet.

von Spektren besonders eignen werden, hat sich tatsächlich bestätigt. Es zeigt sich nämlich, dass in solchen Zwischengasen zwischen der Intensität eines Spektrums und der Konzentration eines bestimmten Stoffes in weiten Grenzen eine deutliche Symbasie zu bestehen pflegt. Dieser Sachverhalt erlaubt, das Spektrum dem betreffenden Stoffe mit Sicherheit zuzuordnen.

Solange eine solche Symbasie fehlt, ist die Behauptung nicht zulässig, dass ein Spektrum nur bei Gegenwart eines bestimmten Stoffes auftrete. Ob in einem Medium das Auftreten eines Spektrums oder das Vorhandensein eines Stoffes festgestellt werden kann, hängt von der Empfindlichkeit der angewendeten Methoden ab; ja, im spektroskopischen Sinne kann die Abwesenheit eines Stoffes auf analytischem Wege überhaupt nicht bewiesen werden, solange nicht der Einwand widerlegt ist, dass der spektroskopische Nachweis alle andern an Empfindlichkeit übertreffen könnte. Gegenwärtig herrscht daher grosse Unsicherheit, und häufig wird die gleiche spektroskopische Beobachtung zum Beweise zweier entgegengesetzter Deutungen herangezogen.

Zur Lumineszenzfrage.

Die gemischten und gespaltenen Flammen sind noch für eine andere spektroskopische Frage ein besonders geeignetes Untersuchungsobjekt. Ihre auffallendste Eigenschaft ist der sprungweise Abfall der meisten Lichtemissionen vom Innenkegel zum Zwischengas. Lange Zeit bestand infolgedessen die Meinung, dass der Innenkegel erheblich heisser sei als die ihn umgebenden Flammengase, und die überzeugende Kraft des Augenscheins, der diesen Irrtum veranlasste, war so gross, dass für die Entstehung der Übertemperatur im Innenkegel eine Erklärung durch Trugschluss konstruiert und von zahlreichen Forschern angenommen worden ist[1]). Erst Haber und Richardt[2]) bewiesen experimentell und theoretisch, dass der Innenkegel der Bunsenflamme nicht heisser ist als das ihn umgebende Zwischengas. Sie bezeichneten daher das bevorzugte Emissionsvermögen des Innenkegels als Lumineszenz.

Diese Bezeichnung bringt die Mitwirkung nichtthermischer Einflüsse, deren Bedeutung für Verbrennungsvorgänge durch Habers Arbeiten aufgedeckt wurde, deutlich zum Ausdruck. Sie steht aber nicht im Einklang mit der gebräuchlichen Definition des Lumineszenzbegriffs aus dem Kirchhoffschen Gesetz. In der Physik wird ein Körper dann

---

[1]) Die Literatur ist in der Abhandlung von B. S. Lacy, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 633 (1908) zusammengestellt.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **38**, 40 (1904).

als lumineszent angesehen, wenn seine Temperatur durch direkte Messung niedriger gefunden wird, als sie sich aus Emission und Absorption für eine bestimmte Wellenlänge aus dem Kirchhoffschen Satz und den Gesetzen der schwarzen Strahlung berechnen würde.

An dieser Stelle soll die Frage der Nomenklatur offen gelassen und nur der innere Zusammenhang kurz besprochen werden. Die bisherige Behandlung von Lumineszenzfragen in der Physik beruht auf der Betrachtung des Verhältnisses von Emissions- und Absorptionsvermögen bei demselben Medium. Durch die Arbeit von Haber und Richardt ist ein ganz anderer Gesichtspunkt herangezogen worden: die Betrachtung des Verhältnisses von zwei Emissionsvermögen bei zwei Medien, die in Zusammensetzung und Energieinhalt möglichst gleich, in ihren Abweichungen vom thermischen Zustand aber verschieden sind. Der von Haber und Richardt hervorgehobene Gesichtspunkt ist für die Untersuchung leuchtender Medien von grosser Wichtigkeit, schon darum weil sich starke Änderungen des Emissionsvermögens der Beobachtung aufdrängen, während das Verhältnis von Emissions- und Absorptionsvermögen bei vielen leuchtenden Medien wegen hoher Durchsichtigkeit und mangelnder Homogenität nur durch mühevolle Untersuchung ermittelt werden kann. Die ausschliessliche Betrachtung des Verhältnisses von Emission und Absorption bei der Untersuchung leuchtender Medien ist übrigens schon mehrfach als unzureichend empfunden worden; z. B. die Diskussion über Lumineszenz auf der Tagung der Bunsengesellschaft 1908[1]) lässt dies erkennen.

2. Experimentelles.

Die Spektrogramme wurden mit einem grossen Quarzprismenspektrographen von Hilger hergestellt. Das Bild der Lichtquelle wurde mit einer Quarzlinse von 80 mm Durchmesser und 400 mm Brennweite auf den Spalt geworfen; der Bildabstand war meist um ein geringes grösser als der Objektabstand. Es wurde fast durchweg mit der Spaltbreite 0·05 mm und der mittlern Blende gearbeitet. Die Expositionsdauer wurde von Hand nach der Uhr geregelt; die kürzesten Expositionszeiten werden hierbei natürlich wenig genau, doch ist dies für die Zwecke dieser Arbeit ohne Bedeutung. Die Dispersion der Quarzlinse ist im kurzwelligen Gebiet so gross, dass bei scharfer Einstellung auf das sichtbare Bild bereits erhebliche Unschärfe der kurzwelligen Bilder eintritt. Es wurde so gut als möglich auf eine mittlere Wellenlänge

---

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 457 (1908).

eingestellt. Übrigens schadet dieser Umstand wenig; wenn er z. B. bewirkt, dass bei der Aufnahme des Zwischengases kurzwellige Strahlen aus dem Innenkegel auf die Platte gelangen, so ist dies leicht daran kenntlich, dass auf dem Spektrogramm ein nach der kurzwelligen Seite immer breiter werdender Streifen der Innenkegelspektra erscheint.

Die jeweils zu untersuchende Flamme wurde so aufgestellt, dass sie ohne seitliche Verschiebung leicht in senkrechter Richtung verstellt werden konnte. Wenn einmal die ganze Anordnung zentriert war, genügte es, bei unveränderter Stellung der Quarzlinse den jeweils gewünschten Flammenteil auf den Spalt zu werfen, um richtige Einstellung zu haben.

Eine besondere Vorrichtung erforderte das Arbeiten mit gespaltenen Flammen. An einen Jenaer Glaszylinder von 48 mm Steckweite waren zwei gegenüberliegende Ansatzrohre von 20 mm lichter Weite angeschmolzen, deren einer durch eine planparallele Quarzplatte, und deren anderer durch eine berusste Metallplatte abgeschlossen war.

Die Metallplatte war angesiegelt, die Quarzplatte mit hoch schmelzendem Kitt angekittet und durch ein umgebogenes Kupferblech festgehalten. Für wasserhaltige Flammen musste sie zur Verhütung von Wasserkondensation elektrisch geheizt werden.

Es ist zu bemerken, dass man den Innenkegel nie anders beobachten kann als durch das Zwischengas oder, bei ungespaltener Flamme, durch den Aussenmantel hindurch. Die Lichtabsorption in den meisten dieser Medien ist für sichtbare und ultraviolette Spektren sicher so gering, dass sich die Lichtemissionen der einzelnen Flammenpartien einfach superponieren. Ein gewisser Verdacht auf ungenügende Durchlässigkeit besteht nur in den Fällen, welche bei heissen Flammen eine sehr intensive Emission mancher Spektra ohne jedes Hervortreten des Innenkegels gegenüber dem Zwischengas zeigen. Ein exakter Rückschluss auf die den einzelnen Partien entstammenden Lichtmengen würde ausgedehnte Beobachtungen erfordern; hier ist nur darauf geachtet, ob die einzelnen Spektra im Innenkegel eine stark erhöhte Intensität zeigen oder nicht.

Um die Mannigfaltigkeit der Spektralbeobachtungen übersichtlich darzustellen, sollen zuerst die einzelnen Flammen in ihren spektroskopischen Eigenschaften geschildert und nachher das Vorkommen und die Veränderungen jedes einzelnen Spektrums oder Spektralteils in den verschiedenen Flammen besprochen werden[1]).

[1]) Auf diesen zweiten Teil sei auch wegen der Nomenklatur der Spektra verwiesen.

3. Beschreibung der spektroskopischen Beobachtungen an den einzelnen Flammen.

Die Cyan—Sauerstoffflamme.

Die Flamme eines in Sauerstoff brennenden Cyanstrahles wurde von frühern Beobachtern insbesondere von Liveing und Dewar, spektroskopisch genau untersucht. Die hier mitgeteilten Beobachtungen haben keine neuen Spektralerscheinungen kennen gelehrt; ihr Zweck bestand in der Feststellung, welcher Zusammensetzung der Flammengase und welchem Ort in der Flamme (Innenkegel, Zwischengas, Aussenmantel) eine jede Lichtemission entspricht. Ausser okularen Spektralbeobachtungen liegen Spektrogramme der gespaltenen und der ungespaltenen Flamme vor.

Die Cyan—Sauerstoffflamme wurde zum Zwecke der Spektralaufnahmen mit Quarzbrennern von ca. 1 mm lichter Weite gebrannt.

Der **Innenkegel** der Cyan—Sauerstoffflamme Fig. 1 und 8 emittiert folgende Spektren:

Das kurzwellige Cyanspektrum und das Swanspektrum sehr intensiv, das langwellige Cyanspektrum viel schwächer. Die Intensität dieser Spektren nimmt bei Flammen, die mit Sauerstoffüberschuss gebrannt werden, mit wachsender Grösse dieses Überschusses ab. Bei Cyanüberschuss emittiert das Zwischengas die gleichen Spektren so stark, dass der Anteil des Innenkegels an der Emission sich nicht beurteilen lässt.

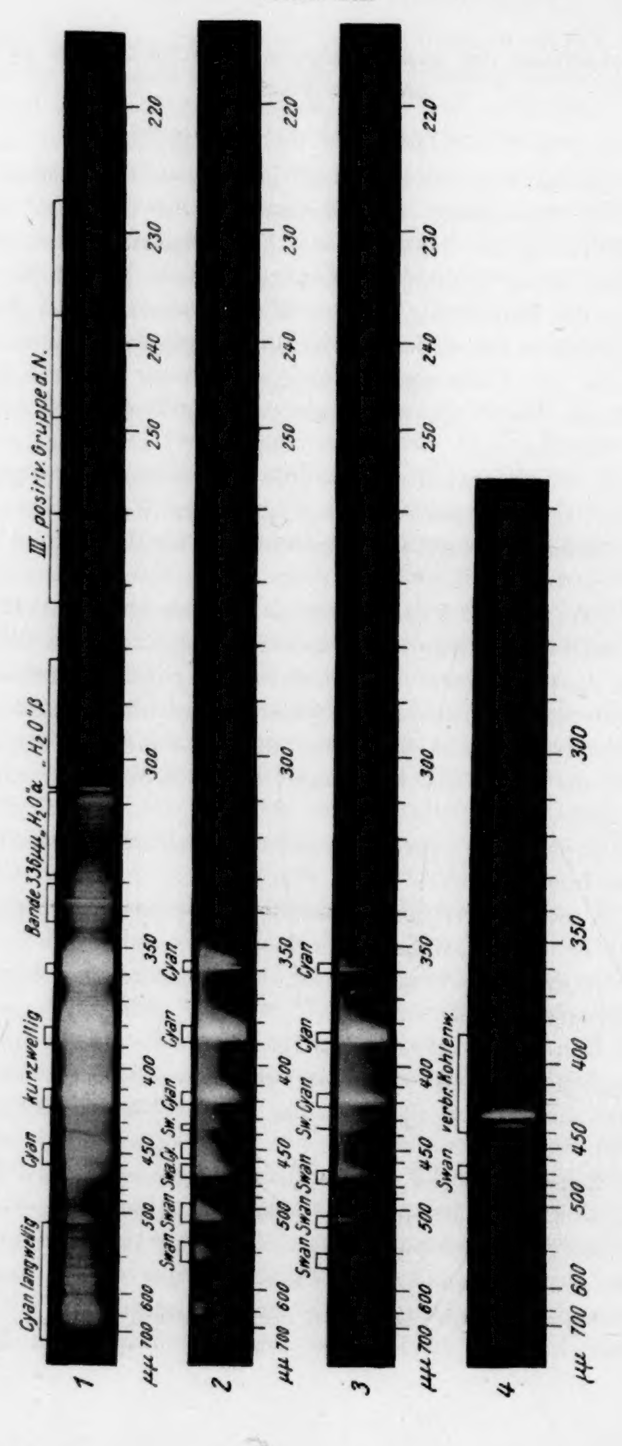
Das „Spektrum verbrennender Kohlenwasserstoffe“ mit geringer Intensität.

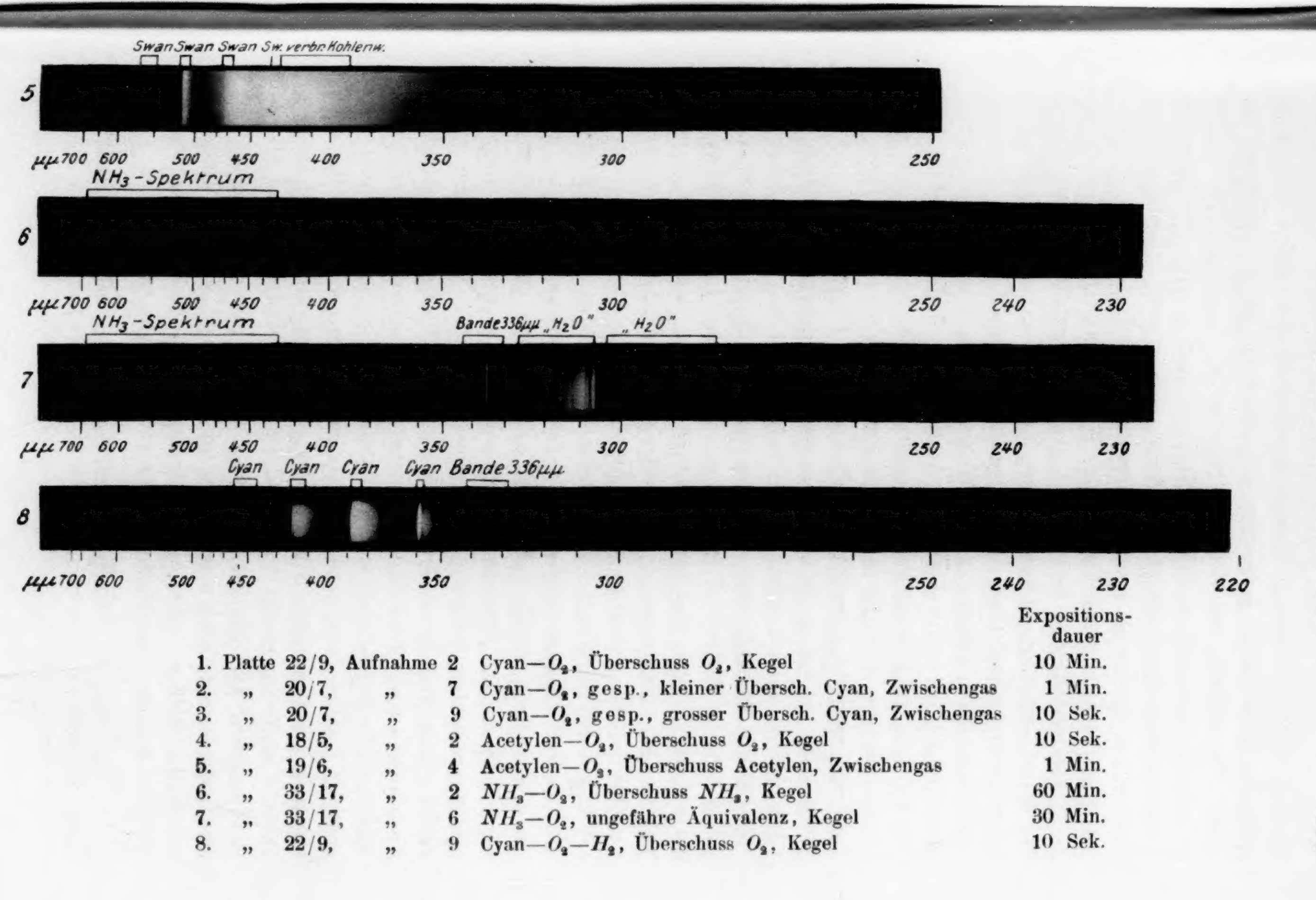
Die Kohlenstofflinie bei 247 $\mu\mu$, bei Cyanüberschuss stärker, aber auch bei Sauerstoffüberschuss deutlich.

Das „Wasserdampfspektrum“, bei Sauerstoffüberschuss kräftig, bei Cyanüberschuss sehr schwach.

Von Bandenspektren des Stickstoffs: die Bande bei 336 $\mu\mu$ und die „3. positive Gruppe“, in welcher noch einige andere Kanten erscheinen, die aus dem Spektrum des nachleuchtenden Stickstoffs bekannt sind.

Das **Zwischengas** der Cyan—Sauerstoffflamme (Fig. 2 u. 3) sendet bei Sauerstoffüberschuss nur ein diskontinuierliches Spektrum aus, nämlich das „Wasserdampfspektrum“. Bei Cyanüberschuss wird dieses Spektrum ausserordentlich geschwächt; dagegen treten dann Cyanspektrum und Swanspektrum mit so grossen Intensitäten auf, wie sie bei Metalloidspektren in Flammen sonst überhaupt nicht beobachtet


III. positiv. Gruppe d. N.
Bande 336 μμ, „H₂O“ α, „H₂O“ β
Cyan langwellig
Cyan
kurzwellig
Swan
Sw.
Cyan
verbr. Kohlenw.
220
230
240
250
300
350
400
450
500
600
μμ 700
1
2
3
4



					Expositions-dauer
1.	Platte 22/9,	Aufnahme	2	Cyan—O_2, Überschuss O_2, Kegel	10 Min.
2.	„ 20/7,	„	7	Cyan—O_2, gesp., kleiner Übersch. Cyan, Zwischengas	1 Min.
3.	„ 20/7,	„	9	Cyan—O_2, gesp., grosser Übersch. Cyan, Zwischengas	10 Sek.
4.	„ 18/5,	„	2	Acetylen—O_2, Überschuss O_2, Kegel	10 Sek.
5.	„ 19/6,	„	4	Acetylen—O_2, Überschuss Acetylen, Zwischengas	1 Min.
6.	„ 33/17,	„	2	NH_3—O_2, Überschuss NH_3, Kegel	60 Min.
7.	„ 33/17,	„	6	NH_3—O_2, ungefähre Äquivalenz, Kegel	30 Min.
8.	„ 22/9,	„	9	Cyan—O_2—H_2, Überschuss O_2, Kegel	10 Sek.

werden können. Über das Intensitätsverhältnis von Cyan- und Swanspektrum sind okulare Beobachtungen schon bei der Beschreibung der Cyan—Sauerstoffflamme wiedergegeben worden. Aus Fig. 2 und 3 (Vergrösserung) lässt sich das gleiche Resultat ersehen: eine Vergrösserung des Cyanüberschusses bringt beim Swanspektrum eine bedeutend höhere Verstärkung hervor als beim Cyanspektrum.

Die Versuche, einen Einfluss des Wassergehalts der Flamme auf deren Lichtemission zu finden, sind negativ ausgefallen. Sie wurden in der Weise ausgeführt, dass eine Reihe von Spektralaufnahmen der Flamme mit sorgfältig getrockneten Gasen gemacht und hierauf bei weiterbrennender Flamme, unter Zusatz von etwas Wasserstoff durch ein T-Stück, wiederholt wurde. Da die Versuche bei kräftigem Sauerstoffüberschuss ausgeführt sind, kann der Wasserstoffzusatz die Flammenverhältnisse nicht anders beeinflussen, als es der Zusatz von Wasser getan hätte. Die Trocknung von Cyan und Sauerstoff wurde mit Phosphorpentoxyd vorgenommen; da bei grossen Gasmengen das Stehenlassen über dem Trockenmittel untunlich ist, strömende Gase aber bei gewöhnlicher Anordnung des Trockenmittels ihre Feuchtigkeit nur sehr mangelhaft abgeben, wurde folgende Vorrichtung angewendet. In Glasröhren von 4 cm lichter Weite und 150 cm Länge wurden Bauschen von reiner langfaseriger Glaswolle in gleichmässigen Abständen eingesetzt und zwischen je zwei Bauschen etwas Phosphorpentoxyd geschüttet, von dem ein Teil durch Umwenden der Röhren auf der dargebotenen Oberfläche der Glaswolle hängen blieb und zu feiner Verteilung gelangte. Jedes der beiden Gase wurde durch eine solche Röhre geleitet und musste etwa 8 solche mit Phosphorpentoxyd beiderseits bestreute Glaswollepfropfen passieren; die Strömungsgeschwindigkeit war dabei in der weiten Röhre gering. Nach den Trockenröhren kamen die Gase nur mit scharf getrockneten Glasröhren und dem metallenen Brennerrohr in Berührung; die Gummiverbindungen waren Glas an Glas zusammengesetzt. Das negative Resultat kann noch nicht als endgültig angesehen werden; denn obgleich das Cyan mit Hilfe von salpetersaurer Silbernitratlösung so gut als möglich gereinigt war, ist doch nicht bekannt, welcher Gleichgewichtsgehalt an Cyanwasserstoff über der Silberlösung bestehen bleibt. Jedenfalls ist auffallend, dass weder im Innenkegel, noch im Zwischengas ein deutlicher Unterschied zwischen den Aufnahmen der wasserhaltigen und der wasserfreien Flamme wahrzunehmen ist[1]).

---

[1]) Der Betrag des Wasserstoffzusatzes wurde variiert und bis zu ganzen Prozenten ausgedehnt.

Die Acetylen—Sauerstoffflamme.

Ein kleiner technischer Acetylenschweissbrenner wurde durch Beseitigung der zwangsläufigen gemeinschaftlichen Bewegung seiner beiden Hähne zum Brennen mit beliebigen Gasgeschwindigkeiten eingerichtet. Ein solcher Brenner üblicher Bauart erzeugt eine gemischte Flamme, da der Sauerstoffstrahl beim Austritt aus einer engen Düse Acetylen aussaugt und mit diesem in einem kurzen Rohrstück vor der Brennermündung vermischt wird. Bei normalem Betrieb eines Schweissbrenners ist die Gasströmung so heftig und unregelmässig, dass anstatt eines ruhig sitzenden Innenkegels eine flackernde Flammenerscheinung auftritt, vergleichbar der eines Teclubrenners bei starker Luftzufuhr. Bei erheblich kleinern Gasgeschwindigkeiten erzielt man aber einen Kegel, der auf der Brennermündung (2 mm lichte Weite) ohne Neigung zum Zurückschlagen ziemlich ruhig schwebt. Der Kegel ist bei Sauerstoffüberschuss violett, bei Acetylenüberschuss grün. Durch allmähliche Vergrösserung des Verhältnisses von Acetylen zu Sauerstoff kann man, ähnlich wie bei der Cyan—Sauerstoffflamme, aus dem Innenkegel eine hell mit grüner Farbe leuchtende Zone emporwachsen lassen, die bei (nahezu) gespaltener Flamme nach oben zu in eine Russwolke übergeht. Für die Spaltung liegen die Verhältnisse bei dieser Flamme so ungünstig, dass ihre einwandfreie Durchführung aufgegeben werden musste. Das Zurückschlagen der Flamme lässt sich nur dadurch vermeiden, dass der Innenkegel durch intensive Kühlwirkung des (massiven, kupfernen) Brennermundstücks am unmittelbaren Aufsitzen gehindert wird. Unter diesen Umständen ist aber eine völlige Spaltung nicht möglich. Auch die auf S. 546 erwähnte Schwierigkeit am obern Rande des Spaltungszylinders trat hier verstärkt auf. Es ist aber auch ohne Spaltung möglich, die Lichtemission des Innenkegels und des Zwischengases in seiner nächsten Umgebung zu untersuchen.

In der Acetylen—Sauerstoffflamme kommen **in dem Teile oberhalb des Innenkegels** (Fig. 5) folgende Spektren vor: das „Wasserdampfspektrum“, bei Sauerstoffüberschuss erheblich stärker als bei Acetylenüberschuss; in der hell leuchtenden Zone bei Acetylenüberschuss das Swanspektrum in grosser Intensität. Bei Acetylenüberschuss treten als Begleiter des Swanspektrums auf: kräftig das „Spektrum verbrennender Kohlenwasserstoffe“, schwach die Cyanbanden bei 388 $\mu\mu$ und 360 $\mu\mu$ und die Stickstoffbande bei 336 $\mu\mu$. Ausserdem findet sich hier eine verwaschene Bandengruppe zwischen 410 und 360 $\mu\mu$, die auch im Zwischengase der Cyan—Sauerstoffflamme bei Cyanüberschuss auftrat und wahrscheinlich mit den Chlorcalciumbanden iden-

tisch ist. Die Acetylenflamme zeigte natürlich immer stark die Flammenlinien des Calciums.

Der den **Innenkegel** enthaltende untere Teil der Acetylen—Sauerstoffflamme (Fig. 4) emittiert ebenfalls das „Wasserdampfspektrum" bei Sauerstoffüberschuss stärker als bei Acetylenüberschuss und das Swanspektrum bei Acetylenüberschuss viel stärker als bei Sauerstoffüberschuss. Ferner emittiert er das ganze „Spektrum verbrennender Kohlenwasserstoffe" mit enormer Intensität, die bei schwachem Acetylenüberschuss ihr Maximum erreicht. Bei Sauerstoffüberschuss wird das Spektrum geschwächt, aber viel weniger als das Swanspektrum, so dass es dann nahezu frei von Swanspektrum erhalten werden kann. Das Auftreten von Cyanbanden ist hier nicht zu bemerken; vielleicht bilden sich die Cyanspuren des Zwischengases, die sicher unter der analytischen Nachweisbarkeitsschwelle waren[1]), erst oberhalb des Innenkegels in messbarer Zeit.

Die Leuchtgas—Luftflamme.

Die Brennerrohre waren aus Porzellan, ihre lichte Weite betrug 9 mm. Die Konstanz der Flammenbeschaffenheit während der Expositionen wurde durch Messung der Kegelhöhe mittels Fernrohr und durchsichtiger Glasskala vor der Flamme kontrolliert. Für die Änderung des Leuchtgas—Luftverhältnisses ist die Änderung der Kegelhöhe ein empfindliches Kennzeichen.

Die Flamme wurde mit zwei Mischungsverhältnissen von Leuchtgas und Luft gebrannt: erstens mit Leuchtgasüberschuss (blaugrüner, scharfer Innenkegel) und zweitens mit starkem Luftüberschuss nahe der Explosionsgrenze. In dem zweiten Zustand ist der Kegel unscharf, leuchtet sehr schwach mit weisslichblauer Farbe und neigt zur Bildung von „Kanten", d. h. er zeigt zwischen Stellen wohlausgebildeter Verbrennungsfläche schmale vertikale Streifen, die völlig lichtlos sind.

Die Ergebnisse der Spektralaufnahmen sind folgende. Der blaugrüne, scharfe Innenkegel der Bunsenflamme sendet das Swanspektrum, das Spektrum verbrennender Kohlenwasserstoffe und das Wasserdampfspektrum aus. Im Kegel der Leuchtgasflamme mit grossem Luftüberschuss ist das Swanspektrum verschwunden, das Spektrum der verbrennenden Kohlenwasserstoffe sehr geschwächt, das Wasserdampfspektrum aber nur wenig geschwächt. Die relativ kräftige Emission dieses kurzwelligen Spektrums aus der für das Auge äusserst licht-

[1]) Vgl. Liveing u. Dewar, Proc. Roy. Soc. **34**, 121 (1886).

schwachen Flamme ist auffallend; die Flamme ist einer Wasserstoff—Luftflamme viel ähnlicher als einer Bunsenflamme.

Im Zwischengas der gespaltenen Flamme konnte bei den angewendeten Expositionszeiten überhaupt kein Erscheinen von Spektren erzielt werden, und der Aussenmantel der ungespaltenen Flammen zeigte nur ein schwaches Wasserdampfspektrum.

Die Wasserstoffflamme.

Für die Knallgasflamme wurden gekühlte Metallbrenner benutzt. Ein solcher bestand aus zwei konzentrischen Messingröhren von etwa 5 und 20 mm Durchmesser; die innere Röhre wurde von Knallgas, der Zwischenraum zwischen beiden von Wasser durchströmt. Oben war ein in der Mitte durchbohrtes Messingblättchen aufgelötet; die Ausströmungsöffnung hatte etwa 1 mm Durchmesser. Der Zu- und Abfluss des Kühlwassers erfolgte von unten. Die Spaltversuche wurden durch Aufziehen eines Gummirings auf das äussere Brennerrohr und Aufsetzen eines Rohres aus Jenaer Glas vorgenommen. Die Spaltung gelingt verhältnismässig leicht bei Sauerstoffüberschuss, schwerer bei Wasserstoffüberschuss. Die Spektralaufnahmen konnten bisher nur bei ungespaltener Flamme vorgenommen werden.

Zwei bemerkenswerte Tatsachen ergeben sich aus den Spektralaufnahmen: Die Emission des Innenkegels der Knallgasflamme hat für das Wasserdampfspektrum keine merklich bevorzugte Intensität, und sowohl Kegel als Mantel geben bei Sauerstoffüberschuss die grösste Intensität des Wasserdampfspektrums.

Einige Aufnahmen wurden auch mit der Wasserstoff—Luftflamme gemacht.

Die Ammoniak—Sauerstoffflamme.

Diese Flamme wurde bei starkem Ammoniaküberschuss und bei starkem Sauerstoffüberschuss aus einem Porzellanrohr von 9 mm lichter Weite gebrannt, in der Nähe der Äquivalenz aber aus einem Messingrohr von 4 mm lichter Weite. Im Innenkegel (Fig. 6 und 7) ist das Ammoniakspektrum bei Ammoniaküberschuss und bei Äquivalenz kräftig, bei starkem Sauerstoffüberschuss wird es sehr schwach. Die Bande bei 336 $\mu\mu$ ist bei annähernd äquivalenter Gasmischung am stärksten, bleibt aber auch bei grossem Überschuss eines der beiden Gase deutlich. Das gleiche gilt vom „Wasserdampfspektrum". Von den kurzwelligen Stickstoffbanden, die Eder[1]) mit Hilfe langer Expositionszeiten in der Ammoniakflamme auffand, war auf meinen

[1]) Ber. d. Wiener Akad. 1892.

kurzexponierten Aufnahmen nur einmal eine Andeutung des ersten Bandenkopfes zu sehen.

Im Zwischengas findet sich bei Flammen, die genügend sauerstoffreich sind, um alles Ammoniak im Innenkegel zu zerstören[1]), nur das „Wasserdampfspektrum", und zwar in der Nähe der äquivalenten Mischung mit grosser Intensität. In ammoniakreichern Flammen, die ammoniakhaltiges Gas aus dem Innenkegel entlassen, emittiert bei ungespaltener Flamme auch die ganze Ammoniakverbrennungszone das Ammoniakspektrum und die Bande bei 336 $\mu\mu$. Flammenspaltung schwächt das Ammoniakspektrum im Zwischengas, und zwar in den kurzwelligen Partien bedeutend mehr als in den langwelligen. Ob die Bande bei 336 $\mu\mu$ im Zwischengase der gespaltenen Flamme auftritt, ist noch unentschieden.

4. Besprechung der Beobachtungen über die einzelnen Spektra.

a) Das Swanspektrum.

Das Swanspektrum ist dem elementaren Kohlenstoff, den Kohlenwasserstoffen (speziell dem Acetylen) und dem Kohlenoxyd zugeschrieben worden. Die Beweisgründe für alle Ansichten sind immer indirekter Natur gewesen, wie schon daraus ersichtlich, dass die gleichen Tatsachen von allen Hypothesen als Stütze herangezogen wurden. Am nächsten kam einem direkten Nachweis La Rosa[2]), der beim Erhitzen eines Kohlestäbchens das Swanspektrum in Umkehrung auffand. Der direkte Beweis für die **Zugehörigkeit des Swanspektrums zum Kohlenstoffdampf** wird durch die Versuche über die gemischte und gespaltene Cyan—Sauerstoffflamme und Acetylen—Sauerstoffflamme erbracht. Diese beiden Flammen geben, wenn sie nicht genug Sauerstoff enthalten, um den Kohlenstoff in Kohlenoxyd zu verwandeln — und nur dann — im Zwischengas eine Emission des Swanspektrums von blendender Helligkeit, die dem Betrag des Überschusses an brennbarem Gas parallel geht. Diese leuchtende Zone geht im kältern Flammenteil in eine Russwolke über.

In der Bunsenflamme und ähnlichen Flammen, deren Innenkegel das Swanspektrum aussenden, ist also Kohlenstoff Zwischenprodukt. Das Swanspektrum einer Flamme ist im allgemeinen um so intensiver, je kohlenstoffreicher sie ist, und je mehr sie zum Russen neigt. Bei starkem Überschuss von Luft oder Sauerstoff verschwindet das Swanspektrum

[1]) Vgl. S. 525.

[2]) Ann. d. Phys. [4] **34**, 222 (1911).

fast ganz. Flammen von Kohlenoxyd und von Schwefelkohlenstoff zeigen kein Swanspektrum, bei ihnen tritt kein Kohlenstoff als Zwischenprodukt auf. Auch die „Verdeckung" des Swanspektrums, wenn z. B. Äthylen mit viel Schwefelkohlenstoff zusammen verbrannt wird, ist aus dem gleichen Gesichtspunkt erklärlich.

b) Das „Spektrum verbrennender Kohlenwasserstoffe"[1]).
[Im Kayserschen Handbuch als $(C + H)$-Banden bezeichnet.]

Dieses Spektrum ist von Eder in der Bunsenflamme entdeckt und als Fortsetzung des Swanspektrums beschrieben worden. Man kann aber nicht nur ein starkes Swanspektrum frei von dem in Rede stehenden Ederschen Spektrum, sondern auch dieses fast befreit von Swanspektrum erzeugen; letzteres in Flammen von Kohlenwasserstoffen mit starkem Sauerstoffüberschuss. Die violette Bandengruppe des Swanspektrums bei 438 $\mu\mu$ steht daher in keinem Zusammenhang mit der ersten Bande des Ederschen Spektrums, die bei etwa 439 $\mu\mu$ beginnt und mit der Linie bei 4324 Angström endigt. Das Edersche Spektrum wird in Flammen nur im Innenkegel intensiv ausgesendet. In der Acetylen—Sauerstoffflamme erreicht es eine sehr grosse Intensität. Starker Acetylenüberschuss drängt es auch im Kegel sehr zurück. In der Cyan—Sauerstoffflamme kommt es in sehr geringer und wechselnder Intensität vor; nur die stärkste Bande bei 432 $\mu\mu$ ist zu sehen. Das Verhalten des Spektrums in der Leuchtgas—Luftflamme ist oben besprochen worden. Zur Erzeugung dieses Spektrums ist sicher Kohlenstoff und wahrscheinlich Wasserstoff notwendig. Dass auch Sauerstoff hierbei mitwirken muss, ist deshalb unwahrscheinlich, weil das Zusammenwirken von mehr als zwei Elementen bei Emissionsspektren noch nicht beobachtet ist. Das Spektrum wurde gelegentlich auch in Geisslerröhren beobachtet[2]); im Kohlelichtbogen tritt es unter Bedingungen auf, die La Rosa[3]) beschrieben hat. Da eine sichere Zuordnung noch nicht möglich ist, scheint die Benennung nach der markantesten Erzeugungsart: der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, die geeignetste.

Das Auftreten dieses Spektrums, und in geringerem Masse auch das einer kontinuierlichen Lichtemission im Blau und Violett, verursacht den bekannten Farbwechsel des Innenkegels der Bunsenflamme von

[1]) Genauer gesagt: verbrennender Stoffe, die Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten; denn die Flammen von Äther, Alkohol usw. unterscheiden sich spektroskopisch nicht von den Flammen der Kohlenwasserstoffe.

[2]) Kayser, Handbuch der Spektroskopie, V. S. 231.

[3]) Ann. d. Phys. [4] **40**, 542 (1913).

Grün in Blau bei vermehrter Luftzufuhr. Bisher ist wohl meist angenommen worden, dass dieser Farbwechsel von einer Intensitätsverschiebung nach kurzen Wellen innerhalb des Swanspektrums verursacht sei. Diese Vermutung wird auch hinfällig durch die Beobachtung, dass selbst in den heissesten Flammen die Gesamtfarbe des Swanspektrums grün ist. Bei diesen Flammen (insbesondere der Acetylen—Sauerstoffflamme) erfolgt bei vermehrter Sauerstoffzufuhr ein ziemlich scharfer Umschlag der Kegelfarbe von Grün nach Violett, während kältere Flammen innerhalb weiter Grenzen die Mischfarbe Blau annehmen. Eine violett leuchtende Zone lässt sich auch in der Kerzenflamme im äussersten Saum beobachten. Die spektroskopische Beobachtung zeigt dort ebenfalls die violette Bande des Ederschen Spektrums. In der Kerzenflamme sind die Phasen der Verbrennung, die in gemischten Flammen durch Änderung des Mischungsverhältnisses hervorgebracht werden können, einigermassen nebeneinander verwirklicht, und die Phase der sauerstoffreichsten Zusammensetzung sendet auch hier ein fast reines Spektrum der verbrennenden Kohlenwasserstoffe aus.

c) Die Cyanspektra.

Dieses Spektrum ist wohl das einzige Emissionsspektrum, das unbestritten einer chemischen Verbindung von Metalloiden zugeschrieben wird[1]). Dass es vom Cyanwasserstoff bei Abwesenheit des Dicyans nicht ausgesendet wird, ist oben (S. 544) gezeigt worden. Es besteht aus zwei Teilen von verschiedener Struktur, einer nach Rot abschattierten Bandengruppe von etwa 700—520 $\mu\mu$ und mehrern nach Violett abschattierten Bandengruppen mit den Hauptkanten bei 4606, 4216, 3884 und

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Inzwischen haben Grotrian und Runge [Physik. Zeitschr. 15, 545 (1914)] das kurzwellige Cyanspektrum dem elementaren Stickstoff zugeschrieben. Ein Teil ihrer Ergebnisse, nämlich die Trennung des „Cyanspektrums" in mehrere wesensverschiedene Spektra und die Zuordnung der Bande bei 336 $\mu\mu$ zum elementaren Stickstoff, ist bereits in meiner frühern Veröffentlichung (Verh. d. d. physik. Ges. 1913, S. 1247) enthalten. Grotian u. Runge schreiben nun auch die vier Banden des „kurzwelligen Cyanspektrums" dem elementaren Stickstoff zu und stützen dies auf Lichtbogenversuche, die sehr überzeugend wirken. Man muss also damit rechnen — wenn es auch noch nicht absolut erwiesen ist — dass das „kurzwellige Cyanspektrum" in kohlenstofffreiem Stickstoff durch geeignete Lichtbögen hervorgerufen werden kann. Dagegen wird dieses Spektrum sowohl in Flammen als auch in den Reaktionen des aktiven Stickstoffs nur dann gefunden, wenn nachweisbare Mengen von Dicyan zugegen sind. Dass die Bande bei 336 $\mu\mu$ andern Ursprungs ist als die vier Banden des „kurzwelligen Cyanspektrums", zeigt sich sehr deutlich bei Flammenversuchen (Ammoniakflamme), nicht aber bei Lichtbogenversuchen.

3590 Angström, die untereinander analogen Bau zeigen. Die beiden Teile des Cyanspektrums, die in dieser Arbeit als lang- und kurzwelliger Teil bezeichnet sind, zeigen auch darin eine losere Verknüpfung, dass ihr Intensitätsverhältnis in sehr weiten Grenzen variieren kann. Starkes Vorwiegen des langwelligen Teils wird im Zwischengas der Cyan—Luftflamme bei Cyanüberschuss beobachtet, Überwiegen des kurzwelligen Teils am stärksten im Kohlelichtbogen, aber auch stark in sauerstoffreichen Cyanflammen.

In der Cyan—Sauerstoffflamme und im elektrischen Kohlelichtbogen treten Swanspektrum und Cyanspektrum gleichzeitig auf. Genauere Beobachtungen lehren, dass im Zwischengas der Cyan—Sauerstoffflamme bei geringem Kohlenstoffüberschuss das Cyanspektrum viel stärker ist als das Swanspektrum, während bei grösserem Kohlenstoffüberschuss das Umgekehrte der Fall ist. Wenn die Intensitäten dieser beiden Spektra einigermassen den Konzentrationen der zugehörigen Stoffe parallel gehen was immerhin wahrscheinlich ist, so würde das zu dem Schluss führen, dass das Mengenverhältnis $\frac{\text{Kohlendampf}}{\text{Cyan}}$ bei wachsender Gesamtmenge dieser beiden Bestandteile stark zunimmt. Das kann aber nach dem Massenwirkungsgesetz nur dann der Fall sein, wenn in der Gleichung

$$2\,C_x + xN_2 = xC_2N_2,$$

x grösser als zwei ist[1]). Auf diesem Wege können wir die Vielatomigkeit des Kohlenstoffdampfmoleküls wenigstens wahrscheinlich machen.

d) Das „Wasserdampfspektrum".

Das bisher mit diesem Namen bezeichnete Bandenspektrum ist neuerdings von Steubing[2]) dem Sauerstoff zugeschrieben worden. Diese Ansicht wurde zwar durch viele sorgfältige Versuche gestützt, doch ist auf diesem Wege ein eindeutiger chemischer Beweis kaum zu führen, solange nicht die spektralen Intensitätsverhältnisse in Vakuumentladungen besser geklärt sind[3]).

In dieser Arbeit wurde festgestellt, dass das „Wasserdampfspektrum" auch im Zwischengas genügend heisser Flammen vorkommt, dass da-

1) Die Folgerung ist formal die gleiche wie in dem uns geläufigen Falle der Beförderung eines Dissociationsvorganges durch Verdünnung. Die Konzentration des in grossem Überschuss vorhandenen Stickstoffs ist hierbei konstant zu setzen.

2) Ann. d. Phys. [4] **33**, 553; **39**, 1408.

3) s. auch die Diskussion zwischen Kayser, Stark und Steubing Ann. d. Phys. [4] **34**—**36**.

her seine Zuordnung mit Hilfe von Flammenversuchen möglich ist. Nach zwei Richtungen wurden Versuche angestellt: erstens wurde versucht, eine wasserfreie Cyan—Sauerstoffflamme zu erzeugen, zweitens Knallgasflammen von verschiedener Zusammensetzung zu beobachten. Die Intensität des Wasserdampfspektrums in der Cyan—Sauerstoffflamme war bei scharfer Trocknung und bei Gegenwart mehrerer Prozente Wasserdampf nicht merklich verschieden (S. 558). Dies spricht gegen die Zuordnung zum Wasserdampf; eindeutig beweisend sind diese Versuche allerdings nicht, da die Bildung kleiner Wassermengen aus Cyanwasserstoff nicht völlig ausgeschlossen war.

Der zweite Weg wurde bisher ebenfalls nicht bis zum Ziele verfolgt, da die spektroskopische Untersuchung der gespaltenen Knallgasflamme noch nicht durchgeführt werden konnte. Die bisherigen Versuche an der ungespaltenen Knallgasflamme sprechen ebenfalls für die Zuordnung zum Sauerstoff. In dieser Mitteilung ist die Bezeichnung des Spektrums als „Wasserdampfspektrum“ einstweilen beibehalten worden.

Die Beobachtung von Hartley[1]), dass die Intensität der Bandengruppe bei 340 $\mu\mu$ und der übrigen (kurzwelligern) Banden des „Wasserdampfspektrums“ in verschiedenen Flammen nicht parallel geht, wurde in dieser Arbeit bestätigt. Die Zuordnung der Bandengruppe bei 340 $\mu\mu$ bedarf weiterer Untersuchung. Es sei bemerkt, dass sich die Intensitätsverteilung innerhalb der bei 306·4 $\mu\mu$ endigenden Bande in verschiedenen Flammen auffällig ändert.

e) Das „Ammoniakspektrum“.

Dem Ammoniak oder vielmehr dem an Wasserstoff gebundenen Stickstoff zugehörig ist, wie schon in einer frühern Mitteilung[2]) nachgewiesen wurde, die komplizierte Bande, die von ammoniakhaltigen Flammen ausgesendet wird und sich vom äussersten Rot bis in den Beginn des Ultraviolett erstreckt. (Von Eder als α-Bande des Ammoniaks bezeichnet.) Der Beweis beruhte darauf, dass das Auftreten dieses Spektrums im Zwischengas der Ammoniak—Sauerstoffflamme, sowie stickoxydhaltiger Flammen an das Vorhandensein nachweisbarer Ammoniakmengen gebunden ist, und umgekehrt. Intensität des Spektrums und Konzentration des Stoffs gehen in weiten Grenzen parallel. Die okularen Beobachtungen, auf die sich dieser Schluss stützte, werden von den in dieser Arbeit gemachten Spektralaufnahmen bestätigt.

Das Ammoniakspektrum und der langwellige Teil des Cyanspektrums

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **61, 217** (1897).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76, 560** (1911).

zeichnen sich dadurch aus, das bei ihnen Steigerung der Erregungsintensität eine starke Intensitätsverschiebung nach kurzen Wellen hervorruft; die Gesamtfarbe ihrer Lichtemission ändert sich hierbei bedeutend.

f) Die Spektra der verbrennenden Stickstoffverbindungen.

Eder hat nachgewiesen, dass die Ammoniak—Sauerstoffflamme eine Reihe ultravioletter Banden aussendet, von denen die kurzwelligern mit der sogenannten „dritten positiven Gruppe des Stickstoffs" identifiziert worden sind. Über die Zugehörigkeit der langwelligern Bande bei 336 $\mu\mu$ ist noch nichts bekannt. Die abweichende Struktur dieser Bande und ihr Fehlen bei der Erzeugung der dritten positiven Gruppe durch elektrische Entladungen im Stickstoff sprechen gegen die gemeinsame Herkunft. In dieser Arbeit wurden im Innenkegel der Cyan—Sauerstoffflamme bei Sauerstoffüberschuss alle oben genannten Banden wiedergefunden. Ihr Intensitätsverhältnis ist gegenüber der Ammoniakflamme ausserordentlich stark zugunsten der dritten positiven Gruppe verschoben, wie ein Vergleich der Aufnahmen 1 und 7 Tafel I zeigt. In letzterer ist die Bande bei 336 $\mu\mu$ sehr kräftig, der erste Bandenkopf der dritten positiven Gruppe ist erst schattenhaft angedeutet. Im Innenkegel der Cyan—Sauerstoffflamme finden sich ausser den lichtstärksten Kanten der „dritten positiven Gruppe" zwei andere Kanten bei 268 und 256 $\mu\mu$, welche mit zwei Kanten der „β-Gruppe" von Fowler und Strutt[1]) identisch zu sein scheinen. Das kräftige Auftreten aller dieser Spektralteile in der Cyan—Sauerstoffflamme beweist, dass sie mit Ammoniak nichts zu tun haben. Sie kommen in Flammen nur in Innenkegeln, niemals im Zwischengas vor; sie werden also von den Bestandteilen der Flammengase, die ausserhalb der Verbrennungszone existieren können, auch bei den höchsten Flammentemperaturen nicht merklich ausgesendet. Ob sie dem elementaren Stickstoff angehören oder ob zu ihrer Erzeugung Stickstoff und Sauerstoff nötig sind[2]), lässt sich bei dieser Sachlage aus Flammenversuchen nicht entscheiden.

Die Versuche werden fortgesetzt.

---

[1]) Beobachtet im Nachleuchten des aktiven Stickstoffs, Proc. Roy. Soc. 85, 382 (1911).

[2]) Für die dritte positive Gruppe hat Deslandres aus Beobachtungen über elektrische Entladungen die Zugehörigkeit zu Stickoxyden gefolgert. Besonderes Interesse hat die Zuordnung dieses Spektrums durch den Umstand gewonnen, dass es im Nachleuchten des aktiven Stickstoffs aufgefunden wurde.

V. Zusammenfassung.

1. Die Untersuchungsmethode der gemischten und gespaltenen Flammen erfährt nach drei Richtungen neue Anwendung: durch Benutzung der trägen Stickstoffverbindungen, durch Erzeugung der heissesten Flammen und durch Heranziehung der spektroskopischen Beobachtung.

2. Im erkaltenden Zwischengas der gespaltenen Ammoniak—Sauerstoffflamme mit Ammoniaküberschuss wird der Verlauf des allmählichen Ammoniakzerfalls analytisch verfolgt. Er wird durch den Vergleich mit dem Verhalten des Ammoniaks in erhitzten Gefässen als nichtthermisch erkannt.

3. Es wird gezeigt, dass die Cyan—Sauerstoffflamme infolge der Zweiatomigkeit der erzeugten Flammengase eine Ausnahmestellung unter den Flammen einnimmt, die ihre viel höhere Temperatur und die Ähnlichkeit ihres Zwischengases mit dem Kohlelichtbogen zur Folge hat.

4. Die Anwendung der Mischung und Spaltung der Flammen auf spektroskopische Fragen erlaubt Fortschritte in der Zuordnung der Spektra. Von den in der Ammoniakflamme vorkommenden Bandenspektren wird das eine als dem Ammoniak zugehörig, die andern als ihm fremd erwiesen. Für die Zugehörigkeit des Swanspektrums zum Kohlenstoffdampf wird durch Beobachtungen an der Cyan—Sauerstoffflamme und der Acetylen—Sauerstoffflamme der direkte Beweis erbracht. Gleichzeitig ergibt sich das Auftreten erheblicher Mengen von Kohledampf in diesen Flammen und ein Hinweis auf die wahrscheinliche Vielatomigkeit des Kohlenstoffdampfmoleküls. Vom Spektrum verbrennender Kohlenwasserstoffe und von einigen Stickstoffspektren wird gezeigt, dass sie in Flammen nur während der Verbrennungsvorgänge ausgesendet werden. Das „Wasserdampfspektrum" hingegen wird in heissen Flammen auch vom Zwischengas kräftig ausgestrahlt und ist der chemischen Zuordnung zugänglich, die weiterer Versuche bedarf.

Den Herren J. Billwiller, Dr. Ing. Andor Révai und Ing. chem. Albert Nádai spreche ich für ihre wertvolle Unterstützung bei der Ausführung der Versuche meinen besten Dank aus. Den Institutsdirektoren, Herrn Prof. Dr. F. Haber und später Herrn Prof. Dr. G. Bredig bin ich für ihr förderndes Wohlwollen zu lebhaftem Dank verpflichtet.

Beiträge zur Kenntnis der Passivität.

(Dritte Mitteilung.)

Über die Wasserstoffhypothese.

Von

Fr. Flade.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 4. 14.)

1. Einleitung.

Vergleicht man die in der neuern Literatur erörterten verschiedenen Passivitätstheorien zunächst in bezug auf die allen gemeinsamen Grundanschauungen, so kommt man zu folgendem Ergebnis: Es wird wohl jetzt allgemein von dem sich ja gewissermassen auch als selbstverständlich aufdrängenden Grundgedanken ausgegangen, dass die chemische Oberflächenbeschaffenheit eines Metalls im passiven Zustand verschieden ist von der im aktiven. Es scheint auch allgemein anerkannt zu sein, dass diese verschiedenartige Oberflächenbeschaffenheit nicht durch eine Modifikationsänderung des Metalls selbst bewirkt wird, wenigstens sind derartige Ansichten in der Literatur in den letzten Jahren nicht mehr vertreten worden, sondern dass das verschiedenartige Verhalten im aktiven und passiven Zustand durch die Anwesenheit eines andern Stoffs in oder auf der Metalloberfläche bedingt ist. Da nun allgemein oxydierende Einflüsse passivierend, reduzierende aktivierend wirken, und bisher keine wesentlichen Unterschiede in den durch die verschiedenen Oxydations-, bzw. Reduktionsmittel herbeigeführten Zuständen festgestellt werden konnten, so ergibt sich weiter, dass entweder der passive Zustand durch die Gegenwart von Sauerstoff oder der aktive durch die von Wasserstoff bedingt ist. Der „natürliche Zustand" des Metalls, d. h. der, welcher seiner eigenen nicht durch einen fremden Stoff veränderten Reaktionsfähigkeit entspricht, würde im ersten Fall der aktive, im zweiten der passive sein.

Ich möchte diese beiden Grundansichten, wie ich das auch schon früher in einer gemeinsam mit H. Koch veröffentlichten Abhand-

lung[1]) getan habe, als Sauerstoff-, bzw. als Wasserstoffhypothese[2]) bezeichnen. Ich will hier und im folgenden nicht näher darauf eingehen, in welcher Weise Sauerstoff oder Wasserstoff das passive oder aktive Verhalten herbeiführen könnten, sondern ich beabsichtige, mich nur mit der grundsätzlichen Frage zu beschäftigen, ob die Sauerstoff- oder die Wasserstoffhypothese berechtigt ist, oder ob wir zurzeit keine sichern experimentellen Grundlagen besitzen, diese Frage zu entscheiden, denn darüber konnte bisher eine Einigung nicht erzielt werden.

Es ist natürlich ohne weiteres klar, dass es möglich sein wird, eine grosse Reihe der an passivierbaren Metallen beobachteten Erscheinungen mit beiden Hypothesen erklären zu können. Das durch ein Reduktionsmittel herbeigeführte Aktivwerden eines passiven Metalls wäre z. B. nach der Sauerstoffhypothese durch die chemische Bindung des an der Metalloberfläche in irgend einer Form vorhandenen Sauerstoffs zu erklären, das Reduktionsmittel könnte aber auch die Oberfläche mit Wasserstoff beladen und so der Wasserstoffhypothese entsprechend Aktivität bewirken. Will man sicher zwischen den beiden Hypothesen entscheiden, so ist zu fragen, ob Tatsachen bekannt sind, die unter keinen Umständen durch die eine oder die andere Hypothese erklärt werden können. Derartige „experimenta crucis", um einen meines Wissens von Hittorf zuerst in diesem Zusammenhang gebrauchten Ausdruck zu verwenden, würden u. a. folgende sein: Wenn es möglich wäre, ein aktives Metall dadurch passiv zu machen, dass man ihm den etwa vorhandenen Wasserstoff entzieht, während man gleichzeitig verhindert, dass Sauerstoff herankann, so müsste die Wasserstoffhypothese richtig sein, bliebe umgekehrt das Metall auch nach Verlust des Wasserstoffs noch aktiv, so würde die Sauerstoffhypothese gelten. Könnte man zeigen, dass die Entfernung von an der Oberfläche eines passiven Metalls vorhandenem Sauerstoff noch nicht Aktivität herbeiführt, sondern dass diese nur beim Vorhandensein oder nach Aufnahme von Wasserstoff eintritt, so müsste dies zugunsten der Wasserstoffhypothese sprechen, während wieder umgekehrt die Sauerstoffhypothese richtig sein müsste, wenn das Aktivwerden auch ohne Wasserstoffzutritt erfolgte.

In den letzten Jahren sind einige Arbeiten erschienen, die den Anspruch erheben, derartige entscheidende Versuche zu geben. Es sind dies einmal eine Gruppe von Abhandlungen, die aus dem physikalischen

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 335 (1912).

[2]) Ich darf wohl als bekannt voraussetzen, dass die Wasserstoffhypothese zuerst von F. Foerster vorgeschlagen worden ist, Abhandlungen der Bunsengesellschaft Nr. 2, S. 23ff. (1909).

Institut der Universität Münster (Direktor Prof. G. C. Schmidt) hervorgegangen sind, von E. Grave[1]), G. C. Schmidt[2]) und W. Rathert[3]). Die Verfasser sind der Ansicht, dass es ihnen gelungen sei, einwandfreie Beweise für die Richtigkeit der Wasserhypothese zu erbringen. [Eine aus dem gleichen Institut hervorgegangene Abhandlung von A. Adler[4]) benutzt zwar die Wasserstoffhypothese zur Erklärung der beschriebenen Vorgänge, stellt sich aber nicht die Entscheidung zwischen den beiden Hypothesen als Aufgabe. Diese Arbeit kann daher hier ausser Betracht bleiben, namentlich da sich die dort beschriebenen Versuche ohne Schwierigkeit auch mit Hilfe der Sauerstoffhypothese erklären lassen.] Den genannten Veröffentlichungen gegenüber steht die schon oben erwähnte Abhandlung von H. Koch und mir, in der wir Versuche beschreiben, die unserer Ansicht nach beweisen, dass die Wasserstoffhypothese beim Eisen nicht richtig sein kann.

Ich glaube nun, zeigen zu können, und möchte das im folgenden tun, dass die in den Arbeiten von Schmidt und Rathert als sicher entscheidende „experimenta crucis" beschriebenen Versuche auf diese Bezeichnung keinen Anspruch machen können, die von den Autoren behauptete unbedingte Richtigkeit der Wasserstoffhypothese ist nicht nachgewiesen[5]). Ferner werde ich an der Hand neuer Versuche zeigen, dass die Wasserstoffhypothese beim Chrom nicht richtig sein kann[6]).

Um die vorstehenden einleitenden Ausführungen möglichst einfach durchführen zu können, habe ich es absichtlich unterlassen, auf eine

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 513 (1911).

[2]) Transactions of the Faraday Society Vol IX Part 3, Dez. 1913. Eigenreferat, Chemiker Zeitung 1913, 1599, vgl. dazu Fr. Flade ebenda 1914, S. 233.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 86, 567 (1914).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 385 (1912).

[5]) Eine ausführliche Kritik der eben erwähnten Arbeit von Grave findet sich in der Dissertation meines Schülers H. Koch (Marburg 1913). Ich hatte ursprünglich beabsichtigt, diese Kritik in die vorliegende Abhandlung mit aufzunehmen. Nach Übereinkunft mit der Schriftleitung dieser Zeitschrift habe ich jedoch mit Rücksicht auf den Platzmangel darauf verzichtet. In der genannten Dissertation, auf die ich die Interessenten verweisen möchte, wird gezeigt, dass auch die von Grave als entscheidend zugunsten der Wasserstoffhypothese angesehenen Versuche nicht stichhaltig sind, dass vor allem die Mehrzahl der von dem Verfasser selbst ausgeführten Versuche deswegen für die Entscheidung der Frage wertlos sind, weil die Methode, nach der er geprüft hat, ob die Metallproben aktiv oder passiv waren, hierzu ganz unbrauchbar ist.

[6]) Bei meinen Ausführungen werde ich mich künftig auf meine Habilitationsschrift Marburg 1910 beziehen, teilweise auch unter Weglassung von Punkten, von denen jedoch einige für die folgenden Auseinandersetzungen von Wichtigkeit sind, veröffentlicht Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 513 (1911). Ich werde abgkürzt zitieren mit H. S. und Ph. Ch.

dritte Erklärungsmöglichkeit hinzuweisen, die man entsprechend die Sauerstoff—Wasserstoffhypothese nennen könnte. Es wäre auch denkbar, dass wir in keinem der beiden Zustände den natürlichen des Metalls haben, sondern, dass die Passivität durch Sauerstoff, die Aktivität durch Wasserstoff bedingt ist. Dies würde der Fall sein, wenn solche entscheidende Versuche, von denen oben Beispiele gegeben wurden, scheinbar für die Richtigkeit ebensowohl der Sauerstoff- wie der Wasserstoffhypothese sprechen würden.

Durch Untersuchungen von F. Foerster und seinen Schülern[1]) ist festgestellt worden, dass die kathodische Abscheidung der Eisenmetalle, ein Vorgang, bei dem die betreffenden Elektroden, da sie ja kräftig kathodisch polarisiert werden müssen, sich sicher im aktiven Zustand befinden, durch die gleichzeitige Abscheidung von Zink oder Wasserstoff beträchtlich verzögert werden kann. Wir haben also hier eine Wirkung des Wasserstoffs, die ganz der von der Wasserstoffhypothese geforderten entspricht, denn einer erschwerten Abscheidung entspricht ein scheinbar erhöhter elektrolytischer Lösungsdruck, eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit.

Anderseits konnte ich beobachten, dass durch dauernde anodische Polarisation passiver Elektroden, der Grad der Passivität noch weiter vermindert, die Reaktionsfähigkeit weiter herabgesetzt wird, eine Erscheinung, die meiner Ansicht nach nur dadurch erklärt werden kann, dass Sauerstoff in irgend einer Weise wirksam ist. Wir sehen also, dass tatsächlich die von der Sauerstoff—Wasserstoffhypothese geforderte Wirkung beobachtet wird, diese Hypothese in gewisser Hinsicht zu Recht besteht. Aber nur in gewisser Hinsicht, denn die genannten Vorgänge sind sekundärer Art, sie werden erst dann beobachtet, wenn die Elektroden schon aktiv, bzw. passiv sind.

Wenn man auch vielleicht geneigt sein möchte, auf Grund eines Analogieschlusses anzunehmen, dass Wasserstoff und Sauerstoff beim Zustandekommen der primären Aktivität, bzw. Passivität in gleicher Weise wie bei den sekundären Zuständen wirksam sind, so würde dies selbstverständlich kein sicherer Beweis sein. — Primäre Aktivität, bzw. Passivität möchte ich dabei ganz bestimmt, um keine Missverständnisse aufkommen zu lassen, in folgender Weise definieren[2]): Nehmen wir an, es bestände für das betreffende Metall die Möglichkeit, den Übergang aus dem passiven Zustand in den aktiven oder umgekehrt in ganz

[1]) Loc. cit. ferner G. Grube, Transactions of the Faraday Society, Vol. IX, Part 3, Dez. 1913.

[2]) Vgl. auch H. S. 83, Ph. Ch. 558.

scharfer diskontinuierlicher Weise zu erreichen, dann würde der Zustand, in dem sich die Metalloberfläche unmittelbar nach diesem Übergang befindet, der der primären Aktivität, bzw. Passivität sein. Ob wirklich ein diskontinuierlicher Übergang auftritt, und ob es möglich ist, die Eigenschaften der primären Zustände, sei es direkt oder indirekt, festzustellen, bedarf in jedem Fall einer besondern kritischen Untersuchung. —

Der Kernpunkt des Passivitätsproblems liegt natürlich in der Frage nach der primären Aktivität, bzw. Passivität. Die Frage nach der Berechtigung der verschiedenen Hypothesen ist in allererster Linie eine Frage, ob Wasserstoff oder Sauerstoff oder auch beide Elemente die Ursache der primären Zustände sind.

2. Kritik der Rathert'schen Arbeit[1]).

Rathert ist der Meinung, dass seine Arbeit im wesentlichen zwei Aufgaben löst. Er glaubt einmal gezeigt zu haben, dass die Versuche von Koch und mir, die unserer Ansicht nach die Unrichtigkeit der Wasserstoffhypothese beim Eisen bewiesen haben, nicht stichhaltig sind, und dass es ihm zweitens gelungen sei, in Ergänzung der Graveschen Erörterungen und Versuche, die Rathert als zahlreiche und schwerwiegende Angriffe gegen die Sauerstoffhypothese bezeichnet, „entscheidende Versuche" zugunsten der Wasserstoffhypothese auszuführen[2]). Mit diesen Versuchen möchte ich mich zuerst beschäftigen. Es sind drei Gruppen: 1. Schmirgelversuche, 2. Einfluss einer Wasserstoffbeladung auf das Potential und die Aktivität, 3. Nachweis, dass ein Metall durch Diffusion von Wasserstoff aktiv wird.

a) Schmirgelversuche[3]).

Die Überlegung, von der Rathert bei diesen Versuchen ausgeht, ist unter Benutzung der von mir in der Einleitung vorgeschlagenen Bezeichnungsweise etwa folgende: Entfernt man von einem passiven Metall die Oberflächenschicht durch Abschmirgeln und verhindert gleichzeitig, dass Sauerstoff herankommen kann, so ist die Sauerstoffhypothese nicht richtig, wenn das Metall passiv bleibt. Dies ist zweifellos ein einwandsfreier Schluss. Wird das Metall aktiv, so braucht nach Rathert damit die Sauerstoffhypothese noch nicht richtig zu sein,

[1]) Die folgenden Ausführungen sind auch sinngemäss auf die erwähnte Abhandlung von G. C. Schmidt zu übertragen, die im wesentlichen ein Auszug aus der von Rathert ist. Die Rathertsche Arbeit werde ich in folgenden mit R. zitieren.

[2]) Die Arbeit von Adler, auf die sich Rathert allem Anschein nach noch bezieht, scheidet, wie schon erwähnt, meiner Ansicht nach aus.

[3]) R. 593ff.

denn das Metall könnte, was beim Eisen stets in ausreichendem Masse der Fall sein soll, Wasserstoff enthalten, der es aktiv macht. Die ursprüngliche vorhandene Passivität würde dann dadurch zustande gekommen sein, dass der in der Oberflächenschicht vorhandene Wasserstoff in irgendeiner Weise unwirksam gemacht war. Die Annahme von dem immer vorhandenen Wasserstoff, die bei Rathert eine grosse Rolle spielt, mag hier auf sich beruhen bleiben, ich komme weiter unten darauf zurück. Ich will mich hier nur so weit mit den Rathertschen Schmirgelversuchen beschäftigen, wie es für den ersten Schluss, die zu beweisende Unrichtigkeit der Sauerstoffhypothese, in Frage kommt.

Rathert findet, dass nach dem Schmirgeln Chrom und Nickel sicher passiv sind. Also kann für diese Metalle die Sauerstoffhypothese nicht richtig sein. Eine Folgerung, der ich ohne Bedenken zustimmen würde, wenn die Rathertschen Versuche einwandfrei wären. Dies sind sie meiner Ansicht nach nicht.

Dass durch Abschmirgeln die etwa aufgelagerte passivierende Oxydschicht von der Metalloberfläche entfernt werden müsste, ist wohl zweifellos. Auch wenn die Passivität durch eine feste Lösung eines Oxydes oder von Sauerstoff in der Oberflächenschicht bedingt würde, so könnte diese Schicht kaum sehr dick sein, sie wäre also durch gründliches Schmirgeln sicher zu entfernen. Unter Umständen müsste man das Schmirgeln so lange wiederholen, bis keine weitere Änderung im Verhalten des Metalls auftritt. Ich will annehmen, dass in dieser Hinsicht keine Bedenken gegen die Rathertschen Versuche zu erheben sind.

Meine Haupteinwände beziehen sich einmal darauf, dass das Herankommen von Sauerstoff nicht vollständig verhindert war, und dass zweitens beim Nickel die benutzte Methode etwa vorhandene Aktivität oder Passivität festzustellen unbrauchbar ist.

Rathert arbeitet in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre und gibt an, dass die Gase „auf das sorgsamste gereinigt wurden". Leider macht er über die Herkunft der Gase und die Reinigungsmethoden keine nähern Mitteilungen. Es ist bekannt, dass in einem Kippchen Apparat dargestellter Wasserstoff, auch wenn die Entwicklung zwei Stunden lang im Gang war, noch deutlich nachweisbaren Sauerstoff enthält[1]). Auch elektrolytisch entwickelter Wasserstoff enthält sehr leicht Spuren von Sauerstoff. Der käufliche Bombenwasserstoff ist ebensowenig wie der Bombenstickstoff von Sauerstoff vollständig frei. Rathert teilte mir brieflich mit, dass er den Wasserstoff zweimal mit

[1]) K. Binder und R. F. Weinland, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 258 (1913).

einem Oxydationsmittel gewaschen habe, damit dürfte aber Sauerstoff kaum entfernbar sein. Wurde dabei eine angesäuerte Kaliumpermanganatlösung benutzt, so wurde dadurch noch Sauerstoff in das Gas hineingebracht[1]). Rathert macht ferner keine Angaben darüber, dass er den Elektrolyten, in den er nach dem Schmirgeln das Metall eintaucht, durch Auskochen vollständig vom gelösten Sauerstoff befreit hat. War dies nicht der Fall, so würde die Flüssigkeit dauernd Sauerstoff abgeben und auch auf eine eingetauchte Elektrode im Sinne einer Passivierung einwirken können. Auch die an dem Schmirgelleinen adsorbierte Luft könnte wirksam sein.

Man kann natürlich hier einwenden, dass es sich dabei immer nur um sehr geringe Sauerstoffmengen handeln kann, die kaum imstande sein würden, Passivität nach der Sauerstoffhypothese herbeizuführen. Ich habe selbst gefunden, dass die Geschwindigkeit, der durch gasförmigen Sauerstoff bewirkten Passivierung bei Eisen und Nickel erheblich vermindert wird, wenn man an Stelle von Luft wesentlich sauerstoffärmere Gasgemische verwendet[2]). Beim Nickel würde also dementsprechend mein sich auf die nicht vollständige Abwesenheit von Sauerstoff gründender Einwand geringere Bedeutung haben, wenn es meiner Ansicht nach auch zweckmässiger gewesen wäre, auch hier den Sauerstoff ganz auszuschliessen. Anders ist aber die Sachlage beim Chrom. Es ist bekannt, dass dieses Metall ausserordentlich leicht passiv wird. Schon anodische Polarisation mit relativ kleiner Stromdichte, die nur ganz kurze Zeit wirksam ist, macht sicher passiv. Ferner wird eine aktive Chromelektrode an der Luft schon in Bruchteilen einer Sekunde passiv, vorausgesetzt, dass die Oberfläche nicht von Säure benetzt wird oder das Chrom elektrolytisches, stark mit Wasserstoff beladenes Metall ist. Bei Potentialmessungen an im übrigen stromfreien Ektroden habe ich immer beobachtet, dass ein Messstrom von einer Grössenordnung von etwa 1.10^{-7} Ampère schon nach wenigen Sekunden eine deutliche Beeinflussung des Elektrodenpotentials herbeiführt, dass also das Entstehen oder Verschwinden so winziger Sauerstoffmengen, deutliche Änderungen des elektrochemischen Zustandes bewirkt. Weiter habe ich bei noch nicht veröffentlichten Versuchen, die sich mit dem Verhalten von Chromelektroden in absolut sauerstoffreiem Elektrolyten beschäftigen, gefunden, dass sofort Änderungen eintraten, die ganz im Sinne einer Sauerstoffwirkung lagen, wenn ein mit Palladiumasbest gefülltes erwärmtes Rohr, das aus dem benutzten Wasserstoff die letzten

[1]) Vgl. V. Meyer und v. Recklinghausen Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2549, 2828 (1896).

[2]) H. S. 18ff.

Spuren von Sauerstoff entfernen sollte, nicht in Tätigkeit war. Wir sehen also, dass Chrom in bezug auf sein elektrochemisches Verhalten ausserordentlich empfindlich gegen Sauerstoff ist.

Rathert findet bei seinen Versuchen, dass die in Wasserstoff geschmirgelten Chromelektroden ein deutlich erkennbares unedleres Potentional (etwa 0,3 Volt) zeigen, als die in Luft geschmirgelten. Jedenfalls besteht die Möglichkeit, dass bei der Wiederholung der Versuche unter Bedingungen, bei denen die Einwirkung von Sauerstoff vollständig ausgeschlossen ist, das Chrom aktiv wird.

Dass das Chrom bei seinen Versuchen noch passiv war, schliesst Rathert daraus, dass es beim Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure keinen Wasserstoff entwickelt, was aktives Metall tun müsste. Diese Prüfungsmethode ist meiner Ansicht nach einwandfrei. Anders steht es in dieser Hinsicht beim Nickel. Ich muss allerdings gestehen, dass es mir nicht möglich war, zu einem klaren Verständnis der betreffenden Erörterungen Ratherts zu gelangen. Er führt zunächst die Ergebnisse von Versuchen an, bei denen die Potentiale gemessen wurden, die Nickelektroden zeigten, die an der Luft gelegen hatten oder in Luft oder in Wasserstoff geschmirgelt waren, wenn sie in 0,1-norm. Schwefelsäure oder in 1-norm. Nickelsulfatlösung eingetaucht wurden. Da in der Säure auch passive Nickelelektroden, wenn sie nicht gleichzeitig anodisch polarisiert werden, aktiv werden, so kommen diese Versuche in diesen Elektrolyten nach Rathert nicht in Frage: „In Nickelsulfat dagegen ist es (das Nickel) passiv und bleibt es auch entgegen der Sauerstoffhypothese, wenn es in Wasserstoff geschmirgelt wird“[1]). Woraus Rathert schliesst, dass das so behandelte Metall sicher passiv war, ist nirgends ausdrücklich ausgesprochen. In der Einleitung zu den Schmirgelversuchen sagt Rathert: „Als entscheidendes Merkmal sehe ich die Eigenschaft an, schnell in Lösung zu gehen, und ich bezeichne in folgendem ein Metall nur dann als aktiv, wenn dies der Fall ist“[2]). Ich kann mir nun nicht denken das Rathert gemeint hat, die Aktivität einer Nickelelektrode müsste daran erkannt werden können, dass diese im stromfreien Zustand sich in 1-norm. Nicksulfatlösung auflösen würde; sie wird es jedenfalls nicht tun. Das Rathertsche Kriterium kommt also für diesen Elektrolyten nicht in Frage. Weiter behauptet Rathert diese Flüssigkeit wirke passivierend. Wie dann damit geprüft werden soll, ob eine eingetauchte Elektrode aktiv oder passiv ist, ist mir unverständlich, denn eine im aktiven Zustand eingetauchte müsste doch dann

[1]) R. 600.

[2]) von Rathert gesperrt.

ebenfalls passiv werden. Trotzdem muss aber doch Rathert mit der Möglichkeit rechnen, dass vor dem Eintauchen vorhandene Aktivität sich in irgendeiner Weise als deutlich von Passivität verschieden erkennen lassen muss. Denn seine oben angeführte Behauptung, dass die in Wasserstoff geschmirgelte Elektrode passiv geblieben ist, hat doch keinen Sinn, wenn nicht in irgendeiner Weise festgestellt werden kann, dass die Elektrode entweder aktiv oder passiv war.

Es bleiben noch die Potentialmessungen. Rathert findet einen maximalen Unterschied von 0,48 Volt zwischen einer in Wasserstoff geschmirgelten (— 0,2095 Volt) und einer mehrere Tage an der Luft gelegenen Elektrode (+ 0,2774 Volt). Aber weshalb nun hieraus folgt, dass die in Wasserstoff geschmirgelte Elektrode doch noch passiv war, darüber ist bei Rathert nichts zu finden.

Bei der Überlegung, wie sich der Verfasser die Sache gedacht haben könnte, komme ich zu folgendem Ergebnis: Es ist von Muthmann und Frauenberger[1]) gefunden worden, dass das Potential, das eine stromfreie Elektrode aus passivierbarem Metall gegen einen bestimmten Elektrolyten zeigt, je nach der Vorbehandlung der Elektrode ein ganz verschiedenes sein kann. Im allgemeinen erzeugen passivierende Einflüsse ein edleres, aktivierende ein unedleres Potential. Der Potentialwert selbst wird als ein Mass für den gerade vorhandenen Elektrodenzustand genommen. Eine sichere Unterscheidung zwischen aktivem und passivem Zustand müsste bei dieser Untersuchungsmethode dann möglich sein, wenn es gelingen würde, einen bestimmten Potentialpunkt oder auch ein Intervall als Grenze zwischen den beiden Zuständen festzulegen.

Rathert ist wohl der Ansicht, dass die von ihm beim Nickel auch nach dem Schmirgeln in Wasserstoff gefundenen Potentiale gegenüber der etwa vorhandenen Potentialgrenze im passiven Gebiet gelegen haben. Einen Versuch, diese Grenze festzustellen, gibt er nicht an[2]).

[1]) Sitz. Ber. d. Bayer. Akad. **34**, 201 (1904).

[2]) Es wird allerdings ein Versuch beschrieben (S. 586), in dessen Verlauf eine Nickelelektrode in 1-norm. Nickelsulfatlösung erst mit sinkender, dann mit steigender Intensität kathodisch polarisiert wird. Die dabei an der Elektrode auftretenden Potentiale werden angeführt. Zwischen — 0·6153 und — 0·5080 Volt soll die Elektrode aus dem aktiven in den passiven Zustand übergegangen sein. Woraus dies folgt, wird nicht gesagt. Es ist von einer im Anfang vorhandenen Wasserstoffentwicklung die Rede. Soll deren Aufhören als Zeichen der erfolgten Passivierung gelten? An der Nickelelektrode wird sich infolge der kathodischen Polarisation nicht etwa Nickel als Sulfat lösen, wie Rathert (S. 587) behauptet, sondern es wird sich bei geringern Stromdichten Nickel abscheiden. Bei höhern Stromdichten kommt

Leider liegen nun die Verhältnisse wesentlich verwickelter, als es eben angenommen wurde. Die Methode von Muthmann und Frauenberger war sicher seinerzeit zu einer ersten Orientierung über das ganze Gebiet recht brauchbar, für genauere Untersuchungen ist sie aber sehr wenig zuverlässig.

Zunächst ist der Begriff des Potentials, das eine Elektrode aus passivierbarem Metall gegen einen bestimmten Elektrolyten zeigt, etwas ausserordentlich unbestimmtes. Denn es wird im allgemeinen immer beobachtet, dass nach dem Eintauchen auch in einen chemisch möglichst indifferenten Elektrolyten Potentialänderungen eintreten, bis in der Regel nach einigen Minuten, manchmal dauert es auch wesentlich länger, ein einigermassen konstanter Endwert erreicht ist. In Berührung mit dem Elektrolyten erfolgen also an der Elektrodenoberfläche potentialverändernde Vorgänge, von denen man nicht von vornherein wissen kann, bis zu welchem Grade sie den an der Elektrode vor dem Eintauchen vorhandenen Zustand verändern. Nur wenn dieser Zustand zufällig gerade gleich dem ist, der dem Endwert des Potentials entspricht, bleibt eine Änderung aus. Da die Kurve der Zeitpotentialänderung unmittelbar nach dem Eintauchen meist sehr steil verläuft, kann man das eigentliche Eintauchpotential mit gewöhnlichen langsam schwingenden Instrumenten nicht messen.

Auch der Weg, etwa dadurch vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, dass man das Potential immer nach einer bestimmten Eintauchzeit misst, dürfte nicht brauchbar sein, da die Änderungsgeschwindigkeit bei verschiedenen unter einigermassen gleichen Bedingungen ausgeführten Versuchen sehr wechseln kann, also wie man das ja vielfach bei der Untersuchung der Passivität findet, von mannigfachen schwer zu kontrollierenden Bedingungen abzuhängen scheint.

Es bleibt also für Messungen mit sich nicht augenblicklich einstellenden Instrumenten nur die Bestimmung des nach einiger Zeit erreichten einigermassen konstanten Endwertes des Potentials übrig, aus dem man dann auf den ursprünglichen Zustand schliessen muss. Trotzdem dieser verändert ist, würde es doch unter Umständen noch möglich sein, die Frage sicher zu entscheiden, ob die Elektrode beim Eintauchen aktiv oder passiv war. Wenn man nämlich finden würde, dass Elektroden, von denen man anderweitig sicher weiss, dass sie passiv sind, immer nach dem Eintauchen in den Elektrolyten-Endwerte des Poten-

noch Wasserstoffentwicklung hinzu. Das Auftreten oder Verschwinden einer sichtbaren Wasserstoffentwicklung als Grenze zwischen aktivem und passivem Zustand anzusehen, ist zunächst in keiner Weise berechtigt. Es bedürfte dies einer eingehenden Begründung, von der bei Rathert nichts zu finden ist.

tials erreichen, die durch einen niemals überschrittenen Grenzpunkt oder noch besser Grenzintervall von den Endwerten getrennt sind, die man an den Elektroden, die im sicher aktiven Zustand eingetaucht wurden, beobachtet, dann würden wir das haben, was oben als eine sichere Grenze zwischen den beiden Zuständen gefordert wurde, deren Existenz Rathert wohl vermutet. Beim Chrom in verdünnter Schwefelsäure liegen tatsächlich die Verhältnisse so, da sind die Potentiale die stromfreie Elektroden in passivem Zustand annehmen, durch ein ziemlich breites Intervall von dem aktiven getrennt.

Wie es beim Nickel in 1-norm. Nickelsulfatlösung steht, darüber geben folgende Versuche Auskunft.

Als Elektrode wurde ein 0·3 mm starker Nickeldraht aus demselben Vorrat, den ich schon bei meinen frühern Untersuchungen verwandte, benutzt. Er war so in eine zur Spitze ausgezogenen Glasröhre mit Piceïn befestigt, dass ein etwa 5 mm langes Stück herausragte. Die 1-norm. Nickelsulfatlösung wurde aus käuflichem Salz hergestellt, das frei von Halogen war. Die Lösung reagierte erst schwach sauer, es wurde so lange reine Natriumcarbonatlösung zugegeben, bis gegen Lackmus neutrale Reaktion vorhanden war. Da ich vermutete, dass bei diesen Versuchen der Sauerstoffgehalt der Lösung eine wesentliche Rolle spielen würde, habe ich die Flüssigkeit zunächst ganz davon befreit. Dies geschah durch Auskochen im absolut sauerstofffreien Wasserstoffstrom. Der Wasserstoff wurde aus Zink und Salzsäure entwickelt, erst mit 30%iger Kalilauge und dann mit neutraler Kaliumpermaganatlösung gewaschen. Zur Sauerstoffabsorption diente zunächst ein mit alkalischer Natriumhydrosulfitlösung[1]) gefülltes Zehnkugelrohr, dann wurde das Gas noch durch ein Glasrohr geleitet, das auf eine Länge von 8 cm Palladiumasbest enthielt. Dies Stück des Rohres wurde während der Versuche auf einer Temperatur von 480 — 500° gehalten. Um beim Auskochen wesentliche Konzentrationsänderungen der Lösung zu vermeiden, wurde unter Benutzung eines Rückflusskühlers gekocht. Eine kleine Änderung der Konzentration wird natürlich doch eingetreten sein, dass es sich aber nicht um Feststellung von bestimmten Potentialwerten handelt, sondern es nur immer auf die Beziehungen zwischen den bei den verschiedenen Versuchen sich einstellende Potentialen in derselben Lösung handelt, hat dies keine Bedeutung. Die ausgekochte Lösung wurde, ohne dass sie mit Luft oder lufthaltigen Flüssigkeiten in Berührung kam, in den Raum, in dem sich die Elektrode befand, hinübergedrückt. Dieser

[1]) H. Franzen, Gasanalytische Übungen, Leipzig 1907, S. 22.

Raum selbst war während der ganzen Zeit des Kochens ($1\frac{1}{2}$ Stunden) von dem Wasserstoff durchströmt worden. Kautschukverbindungen waren vermieden. Die Elektrode konnte von einer äussern Stromquelle her anodisch und kathodisch polarisiert werden.

Die Potentialmessungen geschahen ebenso wie bei meinen frühern Versuchen mit Hilfe einer 0·1-norm. Schwefelsäure—Merkurosulfat-Normalelektrode, und eines empfindlichen Galvanometers mit vorgeschaltetem Graphitwiderstand. Der Skalenwert des Galvanometers wurde mit einem Kadmiumnormalelement bestimmt. Die Potentialangaben beziehen sich auf das der 1-norm. Wasserstoffelektrode als Nullpunkt. Das Vorzeichen entspricht dem Ladungssinn des Nickels gegenüber dem Platin der Normalelektrode. In allen Potentialwerten steckt natürlich noch das Kontaktpotential zwischen den beiden Elektrolyten: 1-norm. Nickelsulfatlösung und 0·1-norm. Schwefelsäure.

Die Elektrode war vor dem Einsetzen in die Versuchsanordnung abgeschmirgelt worden und hatte dann einige Zeit an der Luft gestanden. 15 Minuten, nachdem sie mit der Lösung in Berührung gekommen war, wurde die erste Messung gemacht.

$\varepsilon_h = -0{\cdot}110$ Volt, nach 25 Minuten $-0{\cdot}114$ Volt.

Ich gebe im folgenden nur die Endpotentiale. Es wurde angenommen, dass sie erreicht waren, wenn innerhalb von 5 Minuten keine weitere Änderung erfolgt. Die Minutenzahlen geben die Zeit, nach der das Endpotential erreicht war.

An der Elektrode wurde etwa 7 Min. lang Wasserstoff entwickelt, danach die Elektrode wieder stromfrei gemacht:

nach 6 Min. $\varepsilon_h = -0{\cdot}166$.

Einige Zehntelsekunden lang Wasserstoff entwickelt:

nach 2 Min. $-0{\cdot}132$.

Einige Zehntelsekunden Sauerstoff entwickelt:

nach 10 Min. $-0{\cdot}114$.

Wieder einige Zehntelsekunden Sauerstoff:

nach 6 Min. $-0{\cdot}117$.

Jetzt war natürlich eine absolute Sauerstofffreiheit nicht mehr vorhanden. Dass dadurch eine merkliche Beeinflussung noch nicht herbeigeführt wurde, zeigt folgendes: Einige Zehntelsekunden Wasserstoff entwickelt:

nach 4 Min. $-0{\cdot}139$.

Bei länger dauernder Einwirkung schien sich aber doch der Sauerstoff bemerkbar zu machen, denn nach $2^1/_2$ Stunden wurde + 0·483 gefunden.

Die die Elektrode umgebende Flüssigkeit wurde durch sauerstofffreie ersetzt:

— 0·112.

(Wo im folgenden diesbezügliche Zeitangaben fehlen, ist immer nur einige Zehntelsekunden Wasserstoff, bzw. Sauerstoff entwickelt worden).

Wasserstoff,	5 Min.	— 0·131
Sauerstoff,	5 „	— 0·106

Die zur Entfernung des Sauerstoffs aus dem Wasserstoff dienende Vorrichtung Natriumhydrosulfit- und Palladiumasbestrohr wurde jetzt ausser Tätigkeit gesetzt, so dass jetzt die Möglichkeit vorlag, dass Spuren von Sauerstoff zugegen waren. Nachdem der Gasstrom 1 Stunde lang in Gang gewesen war, wurde folgendes gefunden:

Wasserstoff	— 0·060
Sauerstoff	— 0·122
Wasserstoff	— 0·097
Sauerstoff	— 0·099

Die minimale Sauerstoffmenge, die jetzt vorhanden war, scheint also schon einen wenn auch nur geringen Einfluss auszuüben. Die von beiden Seiten her erreichten Endpotentiale sind etwas nach der edlern Seite hin verschoben.

Es wurde dann etwa 4 Stunden lang Luft durch den Elektrolyten geleitet, so dass man annehmen konnte, die Flüssigkeit sei mit Luft gesättigt, und der Wasserstoff weitgehend daraus entfernt. Während der nachfolgenden Messungen blieb der Luftstrom dauernd im Gang.

Die Elektrode zeigte zunächst ein Potential von

+ 0·141 Volt.

Sauerstoff $2^1/_2$	Min.	+ 0·073
Sauerstoff einige Sekunden lang entwickelt 2	„	+ 0·122
Wasserstoff 4	„	+ 0·053

Dann wurde viermal etwa je 30 Sekunden lang abwechselnd Wasserstoff und Sauerstoff an der Elektrode entwickelt, ohne dass Potentialmessungen dazwischen vorgenommen wurden. Zuletzt:

Sauerstoff	5 Min.	+ 0·145
Wasserstoff	5 „	+ 0·142
Sauerstoff	5 „	+ 0·180
Wasserstoff	5 „	+ 0·142

Bei der Prüfung mit Lackmuspapier zeigte die Nickelsulfatlösung eine ganz schwache, noch eben merkbare saure Reaktion. Beim Kochen war also in der vorher neutralen Flüssigkeit Hydrolyse eingetreten — eine schwache Trübung war zu sehen — und der Vorgang war beim Erkalten nicht wieder vollständig zurückgegangen. Die vorstehenden Versuche sind also mit einer ganz schwach sauren Lösung ausgeführt worden. Zur Kontrolle habe ich daher die Messungen in der lufthaltigen Lösung noch mit einer gegen Lackmus absolut neutralen Flüssigkeit wiederholt.

Die Elektrode zeigte, nachdem sie einige Stunden an der Luft gestanden hatte, 6 Min. nach dem Eintauchen ein Potential von + 0·092 Volt.

Wasserstoff	6 Min.	+ 0·112
Sauerstoff	4 „	+ 0·048
Wasserstoff	3 „	+ 0·092
Sauerstoff	5 „	+ 0·048
Wasserstoff	6 „	+ 0·108
Sauerstoff	3 „	+ 0·069
Wasserstoff	6 „	+ 0·028
Sauerstoff	4 „	— 0·006
Wasserstoff	5 „	+ 0·079
Sauerstoff	5 „	± 0·000
Wasserstoff	5 „	+ 0·077

Ein deutlicher Unterschied zwischen den Versuchen in neutraler und in schwach saurer Lösung ist nicht erkennbar.

Eine Nickelelektrode, an der durch anodische Polarisation Sauerstoff entwickelt wird, muss sicher passiv sein. Wird an ihr kräftig kathodisch Wasserstoff in Freiheit gesetzt, so muss sie aktiv sein. Die bei den Versuchen gemessenen Endpotentiale sind also von beiden Zuständen her erreicht worden, und wir sehen, dass sie zwar abhängig von dem Sauerstoffgehalt der Lösung sind, in demselben Elektrolyten aber immer nahe beieinander liegen. Aus dem Endpotential mit Sicherheit zu entscheiden, ob es vom aktiven oder passiven Zustand aus erreicht wurde, ist nicht möglich. Es sieht ja manchmal so aus, als ob das von der passiven Seite her erreichte Potential immer etwas edler wäre als das von der aktiven Seite her sich einstellende. Aber darauf kann man keine zuverlässige Entscheidung gründen, denn vielfach findet auch ein Übergreifen statt, in dem z. B. von der aktiven Seite her sich ein edleres Potential einstellt. Jedenfalls ist von einer scharfen Grenze zwischen den Potentialen, die von der passiven oder von der aktiven Seite her erreicht werden, nichts zu beobachten. Die oben geforderte Bedingung ist nicht erfüllt. Man könnte noch einwenden, dass es schliesslich nicht auf die Endpotentiale selber anzukommen brauche, sondern dass die

Richtung, von der her sie erreicht werden, die entscheidende Bedeutung besitzt. Das ist natürlich bis zu einem gewissen Grade richtig. Ich habe ja auch schon oben angedeutet, dass diese Methode von Muthmann und Frauenberger zu ersten orientierenden Versuchen sehr gut zu brauchen ist. Aber hier, wo es sich darum handelt, scharf zu entscheiden: war die Elektrode vor dem Eintauchen aktiv oder passiv, gibt auch die Richtung, von der aus sich das Endpotential einstellt, kein sicheres Kriterium. Denn nehmen wir einmal an, die Endpotentiale entsprächen einem passiven Zustand. Dann könnte es doch ganz gut möglich sein, dass eine eingetauchte Elektrode zwar passiv war, aber in geringerem Grade, als dem Endpotential in der Lösung entspricht, dann würde dieses von der unedlen Seite her erreicht werden. Ein scharfer Unterschied gegenüber einer aktiv eingetauchten Elektrode würde auch in dieser Hinsicht nicht bestehen.

Auch aus seinen Potentialmessungen würde also Rathert nicht schliessen dürfen, dass die in Wasserstoff geschmirgelten Nickelelektroden passiv waren. Ich möchte dabei nur noch darauf hinweisen, dass die beiden Potentiale von — 0·2095 Volt, die er an solchen Elektroden gefunden hat, unedler sind als sämtliche von mir auch in ganz sauerstofffreien Elektrolyten gefundene Endpotentiale, also auch als alle von einem sicher aktiven Zustand aus erreichten.

Auf die von mir eben beschriebenen Versuche hier noch weiter einzugehen, ist sachlich nicht notwendig. Ich behalte mir vor, es in einem andern Zusammenhang zu tun.

b) Einfluss einer Wasserstoffbeladung auf das Potential und die Aktivität.

Bei dieser Gruppe der Rathertschen Versuche[1]) kann ich mich ganz kurz fassen. Es wird gezeigt, dass elektrolytisch hergestelltes, also wasserstoffhaltiges Nickel und Chrom unedler und schwerer passivierbar sind als die gewöhnlichen Metalle. Dass aktive Metalle durch eine Wasserstoffbeladung noch unedler werden, war schon vor Rathert bekannt (vgl. oben S. 572). Dies gehört aber in das Gebiet der sekundären Aktivität. Hier handelt es sich jedoch darum, wie die primäre Aktivität zustande kommt, und dazu liefert diese Gruppe der Rathertschen Versuche kein entscheidendes Material.

Dass ein stark mit Wasserstoff beladenes Metall schwieriger zu passivieren ist als ein wasserstoffarmes oder freies, dass also z. B. elektrolytisch dargestelltes Chrom an der Luft nicht alsbald passiv wird, wie

[1]) R. 600.

es bei gewöhnlichem Chrom der Fall ist, ist auch nach der Sauerstoffhypothese sehr leicht zu verstehen. Das bedarf wohl keiner weitern Ausführungen.

c) Nachweis, dass ein Metall durch Diffusion von Wasserstoff aktiv wird[1].

Dass ein an einer Stelle seiner Oberfläche passives Metallstück durch herandiffundierenden Wasserstoff dort aktiv gemacht werden kann, ist zunächst mit der Sauerstoffhypothese durchaus vereinbar, denn der Wasserstoff könnte natürlich den Sauerstoff chemisch binden. Rathert behauptet aber von einigen seiner diesbezüglichen Versuche, dass sie in anderer Hinsicht entscheidend gegen die Sauerstoffhypothese sprächen. Nur mit diesen habe ich mich zu beschäftigen. Rathert vereinfacht sich zwar hier die Auseinandersetzungen, indem er sich nicht gegen eine allgemeine Sauerstoffhypothese richtet, die es zunächst offen lässt, in welcher Weise der Sauerstoff passivierend wirkt, sondern er wendet sich nur gegen die spezielle Form derselben, die eine aufgelagerte schützende Oxydschicht bestimmter Zusammensetzung annimmt. Aber auch gegenüber dieser engsten Art der Sauerstoffhypothese sind seine Erörterungen nicht stichhaltig.

Eisen wird durch Säure aktiv, durch Oxydationsmittel passiv gemacht. Chromsäure ist beides zugleich. Bei verdünnten Lösungen überwiegt die aktivierende, bei konzentrierten die passivierende Wirkung. Es wird sich also durch Ausprobieren eine Konzentration finden lassen, bei der eben noch die passivierende Wirkung überwiegt. Mit einer derartigen Lösung bringt Rathert ein Eisenblech auf der einen Seite in Berührung, während auf der andern Seite elektrolytisch Wasserstoff entwickelt wird. Er findet, dass das Eisen alsbald auf der Seite, wo es in Berührung mit der Chromsäure zunächst passiv war, aktiv wird, und es auch bleibt, wenn die Wasserstoffentwicklung auf der Gegenseite aufhört.

Mit der Oxydhypothese soll nun erstens unvereinbar sein[2], dass das passive Eisen in der Chromsäure vollkommen blank sei. Dies ist kein entscheidender Grund[3].

Rathert ist weiter der Ansicht, dass nach der Sauerstoffhypothese die Chromsäure das Eisen wieder passiv machen müsste, wenn die Wasserstoffentwicklung auf der andern Seite aufhörte. Ich meine, dass es für die Sauerstoffhypothese selbstverständlich ist, dass ein wasser-

[1] R. 608ff.
[2] R. 618.
[3] Diss. Koch, S. 12, vgl. auch P. Krassa, Zeitschr. f. Elektroch. 15, 490 (1909).

stoffreicheres Metall schwieriger zu passivieren ist als eines, das weniger davon enthält, und wenn die Konzentration der Chromsäure gerade so abgepasst war, dass gewöhnliches Eisen davon eben passiviert wurde, so kann das wasserstoffreichere ganz gut darin aktiv bleiben. Dass der Wasserstoffgehalt des Eisens alsbald wieder auf den frühern Wert heruntergehen würde, ist eigentlich bei der grossen Hartnäckigkeit, mit der nach Rathert das Gas von diesem Metall festgehalten wird, kaum zu erwarten. Auch wird durch die Einwirkung der Säure auf das aktive Metall dauernd Wasserstoff neu gebildet, der die Mengen, die infolge der Oxydationswirkung verbraucht werden, ersetzen könnte.

Ausserdem, und das scheint mir hier in Wirklichkeit ausschlaggebend zu sein, hat Rathert nicht beachtet, dass der Sauerstoff der Luft Eisen ein edleres Eintauchpotential erteilt. Ich verweise nur auf die Versuche von Muthmann und Frauenberger[1]) und von mir[2]). Auch Th. W. Richards und G. E. Behr[3]) haben ebenso wie F. Foerster[4]) bei ihren Bestimmungen des Eisenpotentials gegen Ferrosalzlösungen gefunden, dass Elektroden, die der Luft ausgesetzt gewesen waren, im Anfang edlere Potentiale zeigten. Meiner Ansicht nach wird Eisen im Luftsauerstoff sicher passiv. Rathert würde dies wahrscheinlich nicht anerkennen, da er meine Ansichten über den Umschlagspunkt, auf die ich mich dabei stütze, als unrichtig betrachtet. Ich werde im nächsten Abschnitt auf diese Dinge einzugehen haben. Hier werde ich nur von der sicher feststehenden Tatsache des potentialveredelnden Einflusses der Luft Gebrauch machen.

Rathert macht keine Angaben darüber, dass er beim Ausprobieren der passenden Chromsäurekonzentration von Eisen ausgegangen ist, das dem veredelnden Einfluss der Luft nicht ausgesetzt gewesen war. Es ist also anzunehmen, dass er solches edleres Eisen benutzt hat. Wenn er dann die Chromsäurekonzentration gesucht hat, bei der das Metall eben noch passiv war, dann reichte die oxydierende Wirkung der Lösung in Wirklichkeit nicht aus, Eisen zu passivieren, sondern die Passivität wurde durch die vereinigte Wirkung des vorhergehenden Einflusses der Luft und der Oxydation durch die Chromsäure herbeigeführt. Wenn dann durch den herandiffundierenden Wasserstoff die die Passivität nach der Sauerstoffhypothese bedingende Schicht zerstört ist, fehlt an der eingetauchten Elektrode die Luftwirkung. Auch wenn der Wasser-

[1]) Loc. cit.
[2]) H. S. 15ff. u. 81.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 301 (1907).
[4]) Loc. cit. S. 2ff.

stoffgehalt des Eisens schliesslich wieder den Anfangswert erreicht haben sollte, vermag die Chromsäure allein noch nicht Passivität herbeizuführen. Man könnte noch einwenden, dass der in der Flüssigkeit gelöste mit dem Luftsauerstoff im Gleichgewicht stehende Sauerstoff elektromotorisch genau so wirken müsste, wie der Luftsauerstoff selbst, und dass danach in der Lösung doch dieselbe Wirkung herauskommen müsste. Das wäre wohl richtig, wenn diese Vorgänge thermodynamisch reversibel wären. Das dürfte aber hier ebensowenig wie sonst bei Passivitätsvorgängen der Fall sein.

Nach Rathert müsste Eisen nach der Oxydtheorie durch Kratzen in Chromsäure aktiv werden, was nicht den Beobachtungen entspricht. Ich meine, dass dies durchaus nicht der Fall sein muss. Ich kann dabei eine Beweisführung benutzen, die Rathert in dem der betreffenden Stelle vorhergehenden Satz auf den umgekehrten Fall anwendet. Er sagt dort, dass wenn eine aktive Elektrode an einer Stelle durch die Chromsäure passiv gemacht wird, dass dann der Strom eines Lokalelements an dieser Stelle Wasserstoff abscheiden muss, wodurch diese wieder aktiv werden würde. Das gilt aber ebenso gut dann, wenn eine passive Elektrode an einer Stelle in irgend einer Weise also z. B. durch mechanisches Entfernen der passivierenden Schicht aktiv wird. Der Strom des Lokalelements könnte jetzt an dieser Stelle Sauerstoff abscheiden und damit wieder Passivität bewirken. In Wirklichkeit sind natürlich an einer Elektrode, deren Oberfläche teils aktiv, teils passiv ist, beide Arten von Vorgängen möglich, sie arbeiten ja auch beide eigentlich in demselben Sinne. Denn wenn z. B. eine aktive Stelle infolge der elektromotorischen Wirksamkeit des an ihr befindlichen Wasserstoffs in dem Lokalelement an einer passiven Stelle elektrolytisch Wasserstoff entladet, dann wird natürlich an der aktiven Stelle selbst Wasserstoff verbraucht, dort muss das Potential edler werden. Ist die aktive Oberfläche gross gegenüber der passiven, so würde man zunächst als wahrscheinlich annehmen können, dass die Wasserstoffkonzentration nur wenig gesunken sein wird, wenn die passiven Stellen schon aktiv geworden sind, die Elektrode müsste also wieder ganz aktiv werden. Aber ebenso gut könnte eine zum grössten Teil passive Elektrode, auch wieder ganz passiv werden. Kommen noch durch den Elektrolyten oder durch Polarisationsströme oxydierende oder reduzierende Wirkungen hinzu, so werden die Verhältnisse verwickelter. Welches der Enderfolg ist, kann man nicht von vornherein sagen. Zu der Behauptung, dass eine gekratzte passive Elektrode nach der Oxydhypothese unbedingt aktiv werden müsste, ist Rathert nicht berechtigt.

Nach Rathert kann die Oxydhypothese deshalb nicht richtig sein, weil das Oxyd bestimmter Zusammensetzung immer ein bestimmtes Potential haben müsste, während er gefunden hat, „dass Eisen in Chromsäure je nach der Konzentration alle möglichen Potentiale annehmen kann". Nach den allgemein anerkannten Nernstschen Grundvorstellungen über das Zustandekommen elektrochemischer Potentialdifferenzen ist das Potential eines Oxyds von dem elektrolytischer Lösungsdruck des sich aus dem Oxyd abspaltenden Sauerstoffs und der Konzentration der OH'-, bzw. O''-Ionen in der Lösung abhängig, die ihrerseits wieder durch die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen bestimmt sind. Das Potential ändert sich also mit der Konzentration der Säure. Das Elektrodenmetall ist dabei als unangreifbar angenommen, was für passive Eisenelektroden mit grosser Annäherung zutrifft. Wenn eine unangreifbare Elektrode in die Lösung eines Oxydationsmittel eintaucht, so belädt sie sich mit Sauerstoff. Die Konzentration dieser Beladung und damit das Potential, das die Elektrode zeigt, hängt von der Konzentration des Oxydationsmittels ab. Ausserdem ist das Potential bei gleicher Konzentration der Sauerstoffbeladung von der Konzentration der Säure abhängig. Aus diesen ganz elementaren Überlegungen ergibt sich als selbstverständlich, dass das Potential einer durch eine aufgelagerte Oxydschicht passiven Elektrode sich auch dann, wenn diese Oxydschicht eine ganz bestimmte Zusammensetzung hätte, sowohl bei der Änderung der Säurekonzentration wie bei der des Oxydationsmittels ändern müsste. Wie Rathert zu der Forderung kommt, er müsste dabei konstant bleiben, ist mir unverständlich.

Beim Chrom findet Rathert ebenfalls[1]), dass eine passive Oberläche durch von Innen herandiffundierenden Wasserstoff aktiv gemacht wird. Auch dies soll unvereinbar mit der Oxydhypothese sein, „denn es müsste passives Chrom durch Kratzen und Schaben in Schwefelsäure, wodurch die Oxydhaut sicher zerstört wird, aktiv werden". Da es kaum gelungen sein wird, die ganze Oberflächenschicht gleichzeitig zu entfernen, können genau ebenso wie beim Eisen Lokalströme auftreten, die unter Umständen unter Mitwirkung des gelösten Luftsauerstoffs die eventuell aktiv gewordenen Stellen wieder passivieren.

Dass alle die angeführten von Rathert gegen die Oxydhypothese erhobenen Einwände noch viel weniger gegen die andern Formen der Sauerstoffhypothese: z. B. feste Lösung von Sauerstoff oder auch Oxyd in dem Metall stichhaltig sind, brauche ich wohl nicht näher auszuführen.

---

[1]) R. 621.

Ich habe in den vorstehenden Erörterungen alle Versuche besprochen, die von Rathert als „entscheidend“ gegen die Sauerstoff-, bzw. für die Wasserstoffhypothese angesehen werden. Wir finden, dass kein einziger davon auf diese Bezeichnungsweise Anspruch erheben darf. Es wird durch sie in bezug auf die primäre Passivität, bzw. Aktivität weder die Unrichtigkeit der Sauerstoff-, noch die Richtigkeit der Wasserstoffhypothese sicher bewiesen.

d) Die Einwände Ratherts gegen die Versuche von Flade und Koch.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, hatte ich zusammen mit meinem Schüler Koch Versuche beschrieben, die unserer Ansicht nach einen sichern Beweis für die Unrichtigkeit der Wasserstoffhypothese beim Eisen ergaben. Wir hatten Blumendraht, der zunächst durch Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre aktiv gemacht worden war, danach im Vakuum geglüht. Wir nahmen an, dass dabei wasserstofffreies Eisen zurückbleiben müsste. Bei der Prüfung des elektrochemischen Verhaltens fanden wir, dass der Draht immer aktiv war, woraus wir schlossen, dass Wasserstoff für das Zustandekommen der primären Aktivität nicht erforderlich sei. Die Einwände Ratherts beziehen sich sowohl auf unsere Annahme von der Wasserstofffreiheit des im Vakuum geglühten Eisens, wie auf unsere Methode die Aktivität oder Passivität festzustellen. Mit den letztgenannten Erörterungen will ich mich zuerst beschäftigen.

α) Der Umschlagspunkt beim Eisen und die auf ihm beruhende Methode das Vorhandensein von Aktivität oder Passivität zu bestimmen.

Die von Koch und mir benutzte Prüfungsmethode, ob der Eisendraht aktiv oder passiv war, beruht auf der Existenz einer beim freiwilligen Übergang aus dem passiven in den aktiven Zustand beobachtbaren scharfen Grenze zwischen den beiden Zuständen, die ich als Umschagspunkt bezeichnet habe[1]). Ich möchte in Hinsicht auf die nachfolgenden Auseinandersetzungen mit Rathert die betreffenden Sätze meiner Habilitationsschrift zum Teil wörtlich anführen. „Passive Eisen- und Nickelelektroden bleiben in verdünnten Säuren nur dann dauernd in diesem Zustand, wenn sie sich in einem Stromkreis befinden, in dem sie unter dem Einfluss einer fremden elektromotorischen Kraft Anode sind“[2]). „Eine in unserer Anordnung befindliche passive Eisen- und

[1]) H. S. 70 ff. Ph. Ch. 552.

[2]) H. S. 12.

Nickelelektrode wird aktiv, wenn der den dauernd verbrauchten Sauerstoff nachliefernde Minimalstrom beim Öffnen des Stromkreises aufhört. Die Potentialänderungen die dabei an der Elektrode auftreten, lassen sich bequem mit Hilfe des als Voltmeter geschalteten empfindlichen Galvanometers verfolgen"[1]). Speziell für Eisen in 0·1-norm. Schwefelsäure gilt dann: „Es findet zunächst unmittelbar nach dem Öffnen des Stromkreises ein sehr steiler Abfall statt bis in die Gegend von etwa $\varepsilon_h = + 0{\cdot}73$ Volt. Von da an biegt die Kurve um und verläuft bald ziemlich flach, bis sie in die Gegend von + 0·57 Volt kommt, dann wird die Geschwindigkeit des Potentialabfalls wieder grösser, bis dann endlich, wie schon bei Versuch 1 erwähnt, bei 0·49—0·51 Volt ein ganz plötzlicher, ruckweiser Abfall des Potentials bis zu den Werten, die dem aktiven Zustand entsprechen, erfolgt: Umschlagspunkt[2])". Rathert behauptet dagegen, ich hätte gefunden, „dass Eisen, welches in verdünnter Schwefelsäure durch anodische Polarisation passiviert ist, nach Aufhebung der Polarisationsspannung sofort aktiv wird. Befindet es sich aber in einem Stromkreis, in dem es dauernd unter dem Einfluss einer fremden nicht zu grossen elektromotorischen Kraft Anode ist — was man leicht erreicht, wenn man nach dem Vorgang von Hittorf als Gegenelektrode Platin in konzentrierte Chromsäurelösung verwendet —, so wird es anfangs langsam unedler, bis bei einem bestimmten Potential, dem ‚Umschlagspunkt' ein plötzliches Aktivwerden erfolgt"[3]). In der Abhandlung von G. C. Schmidt findet sich die wörtliche Übersetzung der Rathertschen Sätze. Wie man bei dem Vergleich der beiden Satzgruppen ohne weiteres sieht, werden meine Befunde in grundsätzlich falscher Weise beschrieben. Während ich die Aktivierungsvorgänge an einer stromfreien Elektrode verfolge —, dass der noch verbleibende sehr schwache Messtrom (Grössenordnung etwa $1 . 10^{-7}$ Amp.) keinen merklichen Einfluss mehr ausübte, wurde durch besondere Versuche festgestellt —, soll ich es angeblich getan haben, während eine nur genügend schwache elektromotorische Kraft die Eisenelektrode dauernd anodisch polarisierte. Von einer derartigen falschen Grundlage aus werden meine Ergebnisse nicht sachgemäss beurteilbar sein. Ich möchte jedoch trotzdem auf die von Rathert erhobenen Einwände eingehen und sie da, wo es erforderlich ist, so nehmen, als bezögen sie sich auf meine wirklichen Versuche.

Um zu unterscheiden, ob der im Vakuum geglühte Eisendraht aktiv oder passiv war, tauchten wir ihn, ohne dass er vorher mit Sauerstoff

[1]) H. S. 68.
[2]) H. S. 74.
[3]) R. 568.

in Berührung gekommen war, in 0·1-norm. Kaliumsulfatlösung ein. Vor dem Eintauchen war der Draht in leitende Verbindung mit einem in gesättigter Chromsäureanhydritlösung befindlichen Platinblech gebracht worden. Die Chromsäurelösung grenzte ihrerseits an die Kaliumsulfatlösung. Eine Diffusion von Chromsäure in die Kaliumsulfatlösung war natürlich vermieden. Das Eintauchen des Eisendrahts bewirkte so Stromschluss in einer Kette, in der Stromrichtung und Stärke einer relativ kräftigen anodischen Polarisation des Drahtes entsprach. Beobachtet wurde die sich einstellende Stromstärke. Man konnte nämlich beim Eintauchen von in verschiedener Weise vorbehandelten Elektroden zwei deutlich voneinander verschiedene Arten des Verhaltens feststellen. Entweder zeigte das zur Messung der Stromstärke dienende Instrument zwar im Anfang einen relativ kräftigen Ausschlag, der aber innerhalb weniger Sekunden auf einen sehr viel niedrigeren Wert herunterging, bis nach einiger Zeit sich ein stationärer Zustand mit einem Minimalstrom einstellte, wie ich das früher ausführlich beschrieben habe[1]). Die Elektrode war passiv. Dies Verhalten trat dann ein, wenn die Elektrode vor dem Eintauchen oxydierenden Einflüssen ausgesetzt gewesen war, auch schon dann wenn sie wenige (2) Minuten an der Luft gestanden hatte. War dagegen die Elektrode vor dem Eintauchen mit Reduktionsmitteln behandelt worden, z. B. im Wasserstoff geglüht, oder auch stromfrei mit nicht oxydierenden verdünnten Säuren behandelt worden, d. h. allgemein solchen Einflüssen ausgesetzt gewesen, von denen bekannt ist, dass sie aktivierend wirken, dann wurde beim Eintauchen gefunden, dass die Stromstärke sofort einen hohen Wert annahm, der nicht wieder zurückging, während gleichzeitig an an der Elektrode auftretenden Schlieren erkannt werden konnte, dass Eisen als Ferrosalz in Lösung ging. Die Elektrode war aktiv. Die Unterschiede in den Stromstärken sind sehr erheblich, schon nach wenigen Sekunden ist der Grössenordnung nach die Stromstärke an einer aktiven Elektrode etwa 500 mal grösser als an einer passiven, so dass ein Irrtum ausgeschlossen ist. Man könnte nun schon sagen, dass hier eine ausreichende sichere Methode zwischen aktivem und passivem Zustand zu unterscheiden vorliegt und annehmen: zeigt sich die Elektrode nach dem Eintauchen passiv, so war sie es auch schon vorher und umgekehrt. Namentlich da noch festgestellt war, dass eine in die Kaliumsulfatlösung eintauchende aktive Elektrode auch durch viel kräftigere anodische Polarisationen als die, die durch die Wirkung der Chromsäureelektrode herbeigeführt wurden, nicht passiv gemacht werden kann.

---

[1]) H. S. 41 ff., Ph. Ch. 519 ff.

Aber man kann doch noch einwenden, dass die eigentliche Passivierung erst durch den anodisch polarisierenden Stromstoss bewirkt wurde, und dass die Vorbehandlung zwar eine Erleichterung dieser Wirkung herbeigeführt habe, aber nicht die eigentliche Passivierung selbst.

Um diesen Bedenken zu begegnen, bin ich in diesem Zusammenhang auf den Umschlagspunkt eingegangen. Dieser Potentialpunkt, der im Gegensatz zu dem sonst immer recht wechselvollen Verhalten passiver Elektroden innerhalb der Beobachtungsfehler ganz konstant ist, nur von der Temperatur und dem Säuregehalt des Elektrolyten abhängt, und in gleicher Weise wie in verdünnter Schwefelsäure in der von uns bei den in Frage stehenden Versuchen benutzten 0·1-norm. Kaliumsulfatlösung beobachtet wird, bildet in folgender Weise eine scharfe Grenze zwischen passivem und aktivem Zustand[1]. Lässt man bei der Verfolgung des Aktivierungsvorgangs an einer stromfreien Elektrode das Potential bis unmittelbar an den Umschlagspunkt herankommen, schliesst aber dann den Stromkreis, so dass die Eisenelektrode wieder von der Chromsäureelektrode her anodisch polarisiert wird, so wird das Potential sofort wieder edler, die Stromstärke ist klein, die Elektrode ist passiv. Befand sich die Elektrode vor dem Beginn des Versuchs in einem stationären Zustand, so wird dieser allerdings nicht sofort wieder erreicht, sie verhält sich in dieser Hinsicht ganz so, wie eine Elektrode, die oxydierenden Einflüssen ausgesetzt war und dann eingetaucht wurde. Schliesst man dagegen den Stromkreis erst dann, wenn der Umschlagspunkt überschritten war, so wird, auch wenn es unmittelbar danach geschieht, die Elektrode nicht wieder passiv, sondern bleibt aktiv, was in der oben angegebenen Weise erkannt wird.

Bei dieser Sachlage ist man, glaube ich, durchaus berechtigt, den Umschlagspunkt als eine scharfe Grenze zwischen dem passiven und aktiven Zustand anzusehen. Mit dem Ausdruck Grenze soll nur das gemeint sein, was sich unmittelbar aus den Versuchen ergibt, dass durch den U. P. die Potentiale, die man an einer stromfreien Elektrode bei dem freiwilligen Übergang aus dem passiven in den aktiven Zustand beobachtet, scharf in eine passive und aktive Gruppe geschieden werden. Da eine aktive Elektrode in den betreffenden Elektrolyten niemals stromfrei freiwillig passiv wird, so hat natürlich der U. P. für die Potentiale, die an einer Elektrode bei der zwangsweisen Passivierung auftreten, zunächst nicht die allergeringste Bedeutung[2].

---

[1]) H. S. 75, Ph. Ch. 552.

[2]) Ich habe dies leider bei meinen frühern Erörterungen nicht ausdrücklich betont, da es mir eigentlich selbstverständlich schien. Da aber doch Missverständnisse

Beobachten wir nun bei den Eintauchversuchen, dass die Elektrode passiv ist, so muss das Potential, das sie im Augenblick des Eintauchens im stromfreien Zustand gezeigt hätte, wenn es möglich gewesen wäre, es zu messen, edler als der Umschlagspunkt gewesen sein; denn wäre es unedler gewesen, so würde, wie wir eben sahen, auch die einsetzende anodische Polarisation nicht imstande gewesen sein, Passivität zu erzeugen. Die chemische Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode war vor dem Eintauchen schon eine derartige, dass das ihr entsprechende Potential edler als die Grenze zwischen aktivem und passivem Zustand war. Die Elektrode war also schon vor dem Eintauchen passiv.

Wie man sieht, gründet sich unsere Methode, vorhandene Passivität oder Aktivität zu erkennen, unmittelbar auf sicher festgestellte experimentelle Tatsachen, die übrigens von Rathert in keiner Weise bestritten werden.

Einen grossen Vorzug besitzt sie gegenüber andern, z. B. denen von Rathert benutzten, dass es nur auf die Elektrodenbeschaffenheit im Augenblick des Eintauchens ankommt, dass die in Berührung mit dem Elektrolyten eintretenden Änderungen ohne Bedeutung sind.

In der Abhandlung von Koch und mir war unsere Prüfungsmethode zwar etwas knapper wie eben geschildert worden, aber doch so, dass wir annehmen durften, sie würde wenigstens im Zusammenhang mit meinen Ausführungen über den Umschlagspunkt verständlich sein. Leider scheint sie aber Rathert nicht ganz klar geworden zu sein. Jedenfalls vermisst er an einer Stelle Potentialangaben bei unsern Versuchen[1]). Dass unsere Methode aber gar keine Potentialmessungen verlangt, sondern dass nur aus Stromstärken, deren einzelne Werte anzugeben keinen Zweck hatte, da es nur auf Unterschiede in der Grössenordnung ankommt, indirekt geschlossen wird, dass das Eintauchpotential, wenn es möglich gewesen wäre, dieses stromfrei zu messen, edler oder unedler als ein bestimmtes Grenzpotential war, das scheint Rathert nicht verstanden zu haben.

Rathert führt dann Versuche an, die zeigen, „dass Aktivierungs- und Passivierungspotentiale durchaus nicht zusammenfallen. Von einem Umschlagspunkt als Grenze beider Zustände im Sinne Flades, oberhalb dessen die Elektrode als passiv, unterhalb davon sie als aktiv anzusehen ist, kann also nicht gesprochen werden. Aus diesem Grunde ist die Methode, die Flade und Koch bei ihren Glühversuchen zur Entscheidung der Frage, ob ihre Elektrode aktiv oder passiv war, anwenden,

---

wenigstens zum Teil durch meine Versäumnis bedingt zu sein scheinen, so nehme ich gern die Gelegenheit wahr, meine Ansicht schärfer zu formulieren.

[1]) R. 569.

von vornherein zu verwerfen[1])". Ein kritisches Eingehen auf unsere oben nochmals ausführlich geschilderte Methode kann ich in diesen Sätzen nicht erblicken. In der Darlegung ihres Prinzips tritt die Forderung, dass bei der Passivierung durch anodische Polarisation die Passivität genau bei demselben Potential eintreten müsste, wie die Aktivierung beim freiwilligen Aktivwerden an der stromfreien Elektrode, nicht auf.

Ich halte gegenüber diesen Einwänden unsere Methode für durchaus zuverlässig und bin dementsprechend der Ansicht, dass unser in Wasserstoff geglühtes Eisen sicher aktiv war[2]).

β) **Der Wasserstoffgehalt des im Vakuum geglühten Eisendrahtes.**

Bei unsern Versuchen wurde der Eisendraht elektrisch bis auf helle Rotglut, also etwa auf 900—1000° erhitzt. Die gesamte Glühzeit betrug mindestens 10 Minuten. Das Vakuum war so hoch, dass in einem Entladungsrohr das Kathodenlicht wieder verschwunden war, und der Eisendraht lebhaft zerstäubte. Eine Verschlechterung des Vakuums beim Glühen konnte nicht beobachtet werden. Wir schlossen daraus, dass der Draht bei dem vorhergehenden Glühen und Erkaltenlassen in einer Wasserstoffatmosphäre nur noch minimale Spuren des Gases zurückbehalten hatte, was mit dem gleich zu erwähnenden Versuchen von A. Sieverts übereinstimmt, und dass wir daher auch annehmen konnten, dass nach dem Glühen das Metall praktisch gasfrei war. Dass besonders in der Oberfläche kein Wasserstoff mehr enthalten war, und darauf kommt es bei der nachherigen Prüfung auf Passivität ausschliesslich an, schien uns wegen der Metallzerstäubung noch besonders sicher zu sein, denn es wäre doch ausserordentlich unwahrscheinlich, dass Kräfte, die das Eisen zum Zerstäuben bringen, nicht imstande gewesen sein sollten, den Wasserstoff zu entfernen.

Da es uns aber nicht unbekannt war, dass Gase von Metallen unter Umständen sehr hartnäckig festgehalten werden, dass man also mit der Möglichkeit rechnen könnte, dass doch immer noch Spuren von Wasserstoff vorhanden waren, haben wir in einer Anmerkung darauf hingewiesen, dass solcher Wasserstoff doch in irgend einer Weise sehr

[1]) R. 578.

[2]) Wenn man bei unserer Prüfungsmethode durchaus noch nach Fehlern suchen wollte, so könnte man sie meiner Ansicht nach eigentlich nur noch darin finden, dass die beim Eintauchen einsetzende anodische Polarisation möglicherweise doch eine in Wirklichkeit aktive Elektrode passiv machen könnte. Das ist aber das Gegenteil von dem, worauf es Rathert hier ankommen würde. Denn wir haben ja gefunden, dass der Draht, der eigentlich nach der Wasserstoffhypothese passiv sein sollte, sich als aktiv erwies.

fest an das Metall gebunden sein müsste, und dass es da eigentlich nicht gut verständlich wäre, dass er von einem so reaktionsträgen Stoff, wie es der Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ist, in wenigen Minuten gebunden oder, wie ich jetzt hinzufügen will, wenigstens in bezug auf seine aktivierende Fähigkeit unwirksam gemacht werden könne. Rathert erwähnt diese Anmerkung nicht.

Dagegen glaubt er, uns auf Arbeiten von W. Hittorf[1]), G. Belloc[2]) und H. Konen und M. Jungjohann[3]) hinweisen zu müssen, die beobachtet haben, dass Metalle und gerade auch Eisen Gase sehr fest halten. Die Angaben von Hittorf und Konen und Jungjohann beziehen sich auf Versuche über in Entladungsröhren als Elektroden benutzte Metalle, wo natürlich die minimalsten Gasspuren sich bemerkbar machen können. Ich verweise demgegenüber auf unsere schon erwähnten Beobachtungen, dass wir beim Glühen des Drahtes niemals eine Verschlechterung des sehr hohen Vakuums gefunden haben.

Belloc hat beobachtet, dass speziell von Stahl auch nach sehr langem Glühen (15—18 Tage) immer noch Gase abgegeben werden. Aus 50 g erhält er im ganzen 9·55 ccm, die der Hauptsache nach aus Wasserstoff und Kohlenoxyd bestehen. Er findet weiter, dass eine Stahlprobe, die zunächst so lange geglüht war, dass nur noch ganz minimale Gasmengen abgegeben wurden, nachdem das Metall 80 Tage lang im Vakuum gestanden hatte, beim erneuten Glühen wieder eine grössere Gasmenge entwickelte. Die ausführliche Beschreibung der Bellocschen Versuche war mir leider nicht zugänglich. Ich vermag daher nicht zu entscheiden, ob dieses sehr auffallende Ergebnis auf sicher fehlerfreiem Wege gewonnen ist. Man könnte z. B. daran denken, dass die an den Glaswandungen der Apparate sitzenden Feuchtigkeitsspuren während der langen Zeit allmählich abgegeben werden könnten. Sie würden dann beim Glühen in Berührung mit dem kohlenstoffhaltigen Eisen Wasserstoff und Kohlenoxyd geben können. Auch die Dämpfe eventueller Schmiermittel, die vielleicht bei nur kurz dauernden Versuchen nicht stören, könnten nach jener langen Zeit sich doch bemerkbar machen. Belloc deutet an, dass er weitere Versuche ausführen wolle. Veröffentlichungen darüber sind aber bisher noch nicht erschienen. Wir müssen also zurzeit auf ein endgültiges Urteil über diese Versuche verzichten.

Über die Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen und andern Metallen sind schon vor einigen Jahren eingehende Untersuchungen

[1]) Wied. Ann. **20**, 741 (1883).
[2]) Compt. rend. **145**, 1280 (1907), **147**, 244 (1908), **149**, 672 (1909).
[3] Verh. d. phys. Ges. **12**, 154 (1910).

von A. Sieverts[1]) erschienen, von denen wir seinerzeit annahmen, sie seien so allgemein bekannt, dass ein ausführliches Eingehen darauf sich erübrigte, und wir uns mit einem hinweisenden Zitat der neuesten davon begnügten. Rathert scheint diese Arbeiten nicht zu kennen, jedenfalls erwähnt er sie nicht.

Schon in den Jahren 1879 und 1881 ist von Müller berichtet worden, dass die Hauptmenge, der in Eisen- und Stahlsorten enthaltenen Gase, die zum grössten Teil aus Wasserstoff bestehen, mechanisch in Poren und Blasen enthalten sind, und jedenfalls nur ein kleiner Teil gelöst oder okkludiert ist. Die Wasserstoffmengen, die in Eisen zurückbleiben, wenn es in einer Wasserstoffatmosphäre erkaltet, also unter Bedingungen, bei denen man einen maximalen Gehalt von zurückgebliebenem Gas zu erwarten hat, sind wie sowohl die einwandfreien ältern Versuche, wie die von Sieverts selbst ergeben, ausserordentlich gering. Sieverts erhält aus 100 g weichem Eisendraht ein Material, wie es dem von uns bei den Glühversuchen benutzten entspricht, nach dem langsamen Erkalten im Wasserstoff und nachfolgendem Glühen 0,11 ccm Gas (0,01 mg $= \frac{1}{100000}$ %).

Heyn[2]) hat gefunden, dass man durch Abschrecken von in Wasserstoff geglühtem Eisen den Wasserstoffgehalt auf 0,0002 % erhöhen kann, dass dieser höhere Gehalt aber offenbar schon durch gelindes Erhitzen, durch Kochen in Wasser und wahrscheinlich auch beim Liegen an der Luft wieder zurückgeht. Sieverts findet weiter, dass die Löslichkeit des Wasserstoffs im Eisen mit sinkender Temperatur abnimmt, dass oberhalb 600° die Einstellung des Lösungsgleichgewichts augenblicklich erfolgt, und dass das gelöste Gas, wenn es nicht durch eine chemische Reaktion mit dem Kohlenstoff gebunden wurde, im Vakuum wieder vollständig abgegeben wird. Diese ganzen Befunde sprechen meiner Ansicht nach dafür, dass bei unsern Glühversuchen das Eisen wasserstofffrei war.

Nun ist die Sachlage allerdings die, dass alle diese Versuche über die Löslichkeit des Gases in dem Metall schliesslich ihrerseits auch immer auf der Annahme beruhen, dass die gelösten Gasmengen beim Glühen im Vakuum oder in einem indifferenten Gasstrom wieder abgegeben werden. Neben den Wasserstoffmengen, die sich an diesen Lösungsgleichgewichten beteiligen, könnte dann noch Wasserstoff in dem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 129 (1907); **77**, 591 (1911), in der ersten Arbeit findet man einen Bericht über frühere von anderer Seite ausgeführten Untersuchungen.

[2]) Stahl und Eisen **20**, 837 (1900)

Eisen enthalten sein der dies nicht tut, über dessen Existenz allerdings zurzeit nichts Positives bekannt ist, aber der dann bei unsern Versuchen der Wasserstoffhyothese entsprechend das geglühte Eisen aktiv gemacht haben könnte.

Nehmen wir einmal an, dies wäre richtig, dann würde die Sachlage folgende sein: Die Behauptung der Vertreter der Wasserstoffhypothese dass ganz wasserstoffreies Eisen passiv ist, ist eine durch Versuche nicht bewiesene Vermutung, denn solches Eisen ist bisher nicht experimentell zugänglich gewesen. Das passive Eisen, das wir untersuchen können, ist nur dadurch passiv, dass der eigentlich Aktivität bedingende Wasserstoff in irgendeiner Weise unwirksam gemacht ist. Hierzu ist aber nach unsern bisherigen Kenntnissen einzig und allein Sauerstoff geeignet, denn z. B. die Halogene, die auch Wasserstoff binden könnten, machen ja gerade aktiv. Das heisst, das der experimentellen Untersuchung zugängliche Eisen wird sich in bezug auf die Passivitätserscheinungen genau so verhalten, als ob die Sauerstoffhypothese richtig wäre. Der Unterschied zwischen den beiden Hypothesen besteht dann nur darin, dass an der Spitze der Wasserstoffhypothese eine unbewiesene, sehr schwer oder überhaupt nicht zu beweisende und, wie mir scheint, ausserordentlich unwahrscheinliche Vermutung steht, während die Sauerstoffhypothese derartiges nicht nötig hat.

Ich glaube, ehe nicht bewiesen ist, dass im Vakuum geglühtes Eisen sicher Wasserstoff enthält, und zweitens gezeigt wird, dass diese minimale Wasserstoffmenge, die aller Wahrscheinlichkeit nach allerhöchstens darin sein kann, auch wirklich die Aktivität des geglühten Eisens bedingt, wird man vorziehen eine Hypothese, die von einer so unsichern Vermutung Gebrauch macht, wie es die Wasserstoffhypothese zurzeit tun muss, nicht zu benutzen[1]).

[1]) Rathert sieht sich zu der Annahme genötigt, dass der angeblich die Aktivität bedingende Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zu diffundieren vermag (z. B. S. 591). Diese Diffusionsfähigkeit müsste aber dann eigentümlicherweise bei Hellrotglut verschwunden sein, denn sonst könnte doch kaum bei unsern Glühversuchen Wasserstoff zurückgeblieben sein. Weiter wird im Anschluss an diese Diffusionsfähigkeit von Rathert darauf hingewiesen, dass an einer anodisch polarisierten passiven Elektrode dauernd aus dem Metallinnern an die Oberfläche diffundierender Wasserstoff verbraucht wird. Der Wasserstoffvorrat einer Elektrode ist aber doch nicht unerschöpflich. Es müsste doch schliesslich mal einigermassen wasserstofffreies Eisen entstanden sein, das sich dann doch elektrochemisch anders verhalten müsste als das gewöhnliche. Beobachtungen die für derartiges sprechen würden, sind meines Wissens bisher noch nie beschrieben worden. Ich habe sehr häufig Eisenelektroden längere Zeit hindurch (bis mehrere Wochen) in passivem Zustand gehalten, ohne jemals einen wesentlichen Unterschied gegenüber andern nicht so behandelten zu beobachten.

Meine Kritik der Rathertschen Arbeit kann ich folgendermassen zusammenfassen:

1. Von den „entscheidenden Versuchen“ ist kein einziger einwandsfrei. Durch keinen wird die unbedingte Unrichtigkeit der Sauerstoff- oder die Richtigkeit der Wasserstoffhypothese sicher bewiesen.

2. Die Einwände, die Rathert gegen die von Koch und mir benutzte Methode am Eisen vorhandene Aktivität oder Passivität zu bestimmen erhebt, treffen diese Methode überhaupt nicht.

3. Die Ansicht, dass in dem im Vakuum geglühten Eisen noch Wasserstoff enthalten gewesen sei, ist ausserordentlich unwahrscheinlich.

4. Die Behauptung, dass die möglicherweise doch noch vorhandenen Wasserstoffmengen Aktivität des Eisen bedingen würden, ist eine durch nichts begründete Vermutung[1]).

---

[1]) In der Rathertschen Arbeit finden sich eine Reihe von Behauptungen, die sich auf meine frühern Abhandlungen über Passivität beziehen, auf die im Vorstehenden einzugehen keine sachliche Veranlassung vorlag, von denen ich jedoch glaube, dass ich sie im Interesse einer richtigen Beurteilung meiner Arbeiten eigentlich nicht unwidersprochen lassen kann. Nach Übereinkunft mit der Schriftleitung dieser Zeitschrift will ich jedoch in Rücksicht auf den Platzmangel auch hier auf den Abdruck der von mir ursprünglich in Aussicht genommenen diesbezüglichen Auseinandersetzungen verzichten. Ich habe den Herren G. C. Schmidt und Rathert eine Abschrift davon übersandt und muss es zunächst ihnen überlassen, sich damit auseinanderzusetzen.

Nur auf einen Punkt, der mir als der wichtigste erscheint, möchte ich ganz kurz hinweisen. Rathert findet unter Wiederanknüpfung an ältere Versuche von Fredenhagen (loc. cit.), dass auch nicht praktisch vollständig stromfreie passive Eisenelektroden in verdünnter Schwefelsäure freiwillig aktiv werden, und dass im Verlauf dieses Vorgangs an bestimmten Potentialpunkten ein ähnlicher ruckweise einsetzender steiler Potentialabfall eintritt, wie dies bei meinem Umschlagspunkt an praktisch stromfreien Elektroden der Fall ist. Rathert nennt jene Potentiale ebenfalls Umschlagspunkte und ist der Ansicht, sie seien identisch mit dem, was ich so bezeichne. Dass dies aber keineswegs der Fall ist, erhellt am einfachsten daraus, dass er findet, was meiner Ansicht nach von vornherein zu erwarten war, dass sein U. P. von der noch vorhandenen Stromstärke abhängig ist. Das ist aber für meinen U. P. ein Widerspruch in sich selbst. Ich stelle Rathert anheim, für seine Potentialpunkte einen andern Ausdruck zu wählen.

Ich möchte noch ausdrücklich betonen, dass ich es für ganz sicher halte, dass es sich bei meinem Umschlagspunkt und bei dem, was Rathert so nennt, im wesentlichen um die gleichen Vorgänge handelt. Aber da wir über die Art dieser Vorgänge nichts sicheres wissen, halte ich es für durchaus zweckmässig, zunächst an meiner rein experimentellen Definition des U. P., als eines unter bestimmten Versuchsbedingungen sicher reproduzierbaren Potentialpunkts festzuhalten. Zu dieser experimentellen Definition gehört aber wesentlich, dass die Elektrode praktisch stromfrei ist.

3. Beweis, dass die Wasserstoffhypothese beim Chrom nicht richtig ist.

Vor der Beschreibung der Versuche, die meiner Meinung nach den in der Überschrift genannten Beweis einwandsfrei erbringen, muss ich mich erst mit einem Versuch von Rathert auseinandersetzen[1]). Der Verfasser polarisierte ein an einem Platindraht aufgehängtes in 0,1-norm. Schwefelsäure eintauchendes Stück Chrom kathodisch, zunächst mit sinkender, dann mit steigender Intensität, dadurch, dass er in den Stromkreis erst Widerstand einschaltet und dann wieder wegnimmt, und beobachtet gleichzeitig das Elektrodenpotential. Das Metall ist zunächst aktiv, es löst sich in der Säure auf, das Potential bleibt bei sinkender Polarisationsintensität zunächst einigermassen konstant. Bei einem Punkte der bei verschiedenen Versuchen zwischen $\varepsilon_h = -0{,}3$ bis 0,4 Volt lag, steigt dann das Potential zu einem erheblich edlern Wert auf, während gleichzeitig die Wasserstoffentwicklung aufhört, das Chrom wird passiv. Wird die Intensität der kathodischen Polarisation wieder erhöht, so wird das Potential allmählich wieder unedler, bis schliesslich Aktivität erreicht ist. Dieser Versuch war mir ausserordentlich überraschend, da er im Widerspruch steht mit dem, was schon Hittorf bei seinen grundlegenden Versuchen über die Passivität des Chroms gefunden hat. Hittorf gibt an[2]), dass inaktives Chrom, wenn es in Lösungen starker Säuren durch kathodische Wasserstoffentwicklung aktiviert worden war, sich auch nach Stromunterbrechung als dauernd aktiv erweist, dauernd Wasserstoff entwickelt und als Chromosalz in Lösung geht. Diese Beobachtung ist bisher von keiner Seite bestritten worden[3]), ich selbst fand sie bei zahlreichen Versuchen ausnahmslos bestätigt. Bei Rathert hingegen wird Chrom in verdünnter Schwefelsäure passiv, wenn die kathodische Polarisation noch nicht einmal gleich Null geworden ist.

Der Widerspruch klärt sich in ganz einfacher Weise. Der Platindraht an dem Rathert das Chromstück aufhängt, spielt bei seinen Versuchen eine wesentliche Rolle, wie aus folgenden von mir angestellten Beobachtungen hervorgeht: Ein Chromstück wurde an einem Platindraht befestigt und zunächst so in 0·1-norm. Schwefelsäure eingetaucht, dass der Draht mit dem Elektrolyten nicht in Berührung kam. Es wurde kräftig kathodisch polarisiert, das Chrom wurde dadurch aktiv und blieb

[1]) R. 588 ff.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 484 (1899).

[3]) Fredenhagen loc. cit. S. 134 führt allerdings Versuche an, die dagegen sprechen müssten, geht aber nicht näher darauf ein. Die Sachlage ist die gleiche wie bei Rathert.

es ganz wie bei Hittorf auch nach Abstellung der Polarisationsspannung im stromfreien Zustand. Als jetzt aber die Elektrode so weit eingetaucht wurde, dass der Platindraht die Schwefelsäure berührte, hörte plötzlich die Wasserstoffentwicklung am Chrom auf, es war passiv geworden. Um diese Verhältnisse in übersichtlicherer Weise etwas genauer verfolgen zu können, habe ich eine andere Anordnung benutzt. Eine Chromelektrode wurde mit Piceïn so in einer Glasröhre befestigt, dass der die Stromleitung vermittelnde Platindraht vollständig von dem Kitt bedeckt war. Mit dieser Elektrode konnte ein in eine Glasröhre eingeschmolzener Platindraht zu einem galvanischen Element kombiniert werden. Die Chromelektrode tauchte vollständig in die 0,1-norm. Schwefelsäure ein, so dass Störungen, die etwa durch den Sauerstoff der Luft in der Zone der Flüssigkeitsoberfläche herbeigeführt werden könnten, mit der man bei solchen Versuchen immer rechnen muss, vermieden wurden. Als Kennzeichen vorhandener Aktivität oder Passivität wurde das Auftreten oder Ausbleiben einer Wasserstoffentwicklung an der stromfreien Elektrode benutzt.

Die Chromelektrode war aktiv, die Platinelektrode wurde eingetaucht, während sie mit dem Chrom in leitender Verbindung war. Das Chrom wurde sofort passiv. Das wieder aktivierte Chrom wurde mit der Platinelektrode in leitende Verbindung gebracht, während diese sich schon in dem Elektrolyten befand, das Chrom wurde wieder sofort passiv. Wir sehen also, dass in der verdünnten Schwefelsäure die Kombination einer aktiven Chromelektrode mit einer Platinelektrode zu einer Kette das Passivwerden des Chroms bewirkt. Der Vorgang ist, wie ich glaube, sehr einfach dadurch zu erklären, dass in der Kette die an dem aktiven Chrom in Berührung mit der Säure erfolgende Wasserstoffentwicklung jetzt an das Platin verlegt wird. Der in dem Elektrolyten gelöste Sauerstoff kann jetzt ungehindert passivierend wirken. In der Tat sieht man auch deutlich, dass an der Platinelektrode unmittelbar nach dem Eintauchen oder dem Stromschluss sich einige kleine Gasbläschen zeigen. Es war zu erwarten, dass man diese passivierende Wirkung des Platins dadurch beseitigen konnte, dass man an ihm schon vorher kathodisch Wasserstoff entwickelte. Es wurde daher Chrom- und Platinelektrode gleichzeitig genügend kräftig kathodisch polarisiert, so dass an beiden eine lebhafte Wasserstoffentwicklung vorhanden war, die am Chrom, als es stromfrei gemacht wurde, während es nicht mit der Platinelektrode in leitender Verbindung stand, in natürlich etwas verminderter Intensität anhielt. Dann wurde, während beide Elektroden sich miteinander in leitender Verbindung befanden, die Polarisationsspannung abgestellt. Auffallenderweise wurde aber auch jetzt noch das Chrom

passiv. Die passivierende Fähigkeit des Platins war also zunächst noch nicht beseitigt worden. Erst als längere Zeit hindurch, etwa mindestens 5 Minuten lang, Wasserstoff an dem Platin entwickelt worden war, wurde das Chrom nicht mehr passiv, sondern nach Abstellung der Polarisationsspannung blieb jetzt an beiden Elektroden eine Gasentwicklung bestehen. Jetzt war die Platinelektrode nicht mehr imstande, allen durch die Einwirkung der Säure auf das Chrom gebildeten Wasserstoff zu übernehmen, und der in dem Elektrolyten gelöste Sauerstoff konnte nicht passivierend wirken. Während die Chromelektrode dauernd im aktiven Zustand blieb, wurde die Platinelektrode herausgenommen und einige Sekunden lang in einer Bunsenflamme ausgeglüht. Sie hatte dadurch ihre passivierende Fähigkeit wieder erlangt. Durch längeres Stehenlassen an der Luft war dasselbe erreichbar. Ferner habe ich durch besondere Versuche festgestellt, dass die Zeit, während der die Chromelektrode aktiv war, ohne wesentliche Bedeutung für den Verlauf der beschriebenen Versuche ist. Da also die ganzen Vorgänge im wesentlichen durch die Eigenschaften der Platinelektrode bedingt sind, habe ich hier keine Veranlassung, weiter darauf einzugehen, ich behalte mir vor, es in anderem Zusammenhang zu tun. Von Wichtigkeit ist hier nur, dass der oben beschriebene Versuch von Rathert dadurch seine Aufklärung gefunden hat. Es ist falsch, wenn Rathert unter Berufung auf seinen Versuch behauptet, „dass Chrom an und für sich in 0·1-norm. H_2SO_4 passiv ist[1]". Es kann darin, wie dies von Hittorf längst sicher festgestellt ist, ebensogut dauernd aktiv wie passiv sein, je nachdem ob es zu Anfang aktiviert oder passiviert wurde[2]. Zur Frage der Wasserstoffhypothese liefern meine Versuche natürlich keinen entscheidenden Beitrag, denn die passivierende Wirkung des in dem Elektrolyten gelösten Sauerstoffs, deren tatsächliches Bestehen sich übrigens aus Versuchen in sauerstofffreien Elektolyten, auf die ich hier nicht näher eingehen will, ergibt, kann ebensogut dadurch zustande kommen, dass der Wasserstoffhypothese entsprechend der in der Elektrodenoberfläche befindliche Wasserstoff oxydiert wird, als auch dadurch, dass sich der Sauerstoff eventuell nach erfolgter Oxydation des Wasserstoffs in die Oberfläche in irgend

---

[1]) R. 590.

[2]) Auf die Richtigkeit des Hittorfschen Befundes gründet sich die oben besprochene, meiner Ansicht nach einwandfreie Methode, mit der Rathert bei seinen Schmirgelversuchen den elektrochemischen Zustand des Chroms prüft (R. 594). Auch beruft sich Rathert an einer andern Stelle (606) unmittelbar auf diese Beobachtung Hittorfs und erklärt, dass seine dort beschriebenen Versuche im besten Einklang mit denen von Hittorf ständen. Den Widerspruch zwischen den beiden sich anschliessenden Rathertschen Behauptungen vermag ich nicht zu lösen.

einer Weise einlagert und sie so nach der Sauerstoffhypothese passiv macht.

Ein unter Vermeidung des fälschenden Platindrahtes ausgeführter Versuch, bei dem eine Chromelektrode mit veränderlicher Intensität kathodisch und auch anodisch polarisiert wird, gibt ein ganz anderes Resultat, als es Rathert gefunden hat. Im Verlauf des Versuchs kann man die Beobachtung machen, die meiner Ansicht nach einen einwandfreien Beweis für die Unrichtigkeit der Wasserstoffhypothese beim Chrom liefert. Es gelingt nämlich, eine passive Chromelektrode bis zur

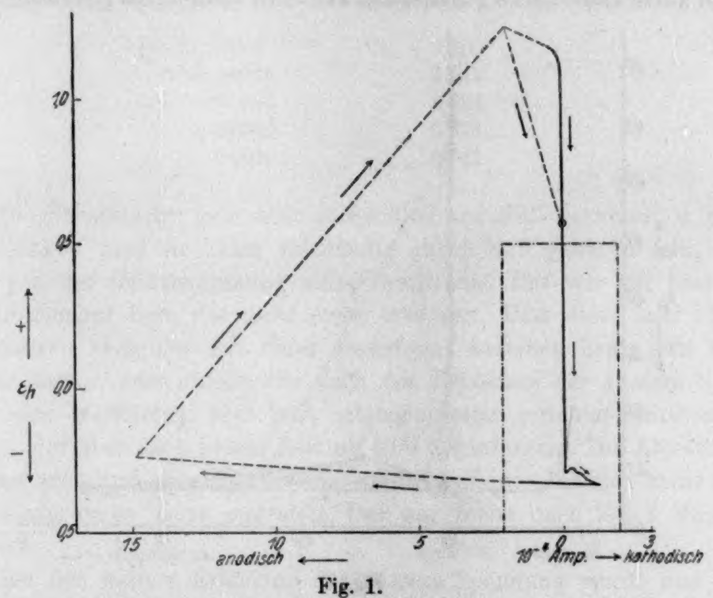


Fig. 1.

deutlich sichtbaren Wasserstoffentwicklung kathodisch zu polarisieren, ohne dass sie aktiv wird.

Die Versuchsanordnung entsprach der, die ich bei meinen frühern Untersuchungen verwandt habe[1]). Es war damit möglich, die Chromelektrode mit veränderlicher Intensität anodisch und kathodisch zu polarisieren, und die Stromstärke und das Elektrodenpotential dabei zu messen.

Da während einer grossen Zahl von Potentialmessungen die Stromstärke in der Kette: Chromelektrode — Platin in konzentrierter Chromsäurelösung (die ich wie immer bei meinen bisherigen Versuchen als Gegenelektrode verwandte) nicht gleich Null war, so ist in den Potentialmessungen zunächst noch die Potentialdifferenz: Chromelektrode —

[1]) H. S. 12 ff. Ph. Ch. 514 ff.

Mündung des Hebers, der zur Normalelektrode führte, enthalten. Da die Entfernung Chromelektrode—Hebermündung immer möglichst klein gehalten wurde, und der äussere Widerstand des ganzen Stromkreises immer relativ gross gegen den innern war, so wird der genannte Fehler immer relativ klein geblieben sein, so dass wir ihn vernachlässigen können.

Die Chromelektrode war mit Picein so in einer Glasröhre befestigt, dass der die Leitung vermittelnde Platindraht ganz von der Masse bedeckt war. Die freie Oberfläche war etwa 50 qmm gross. Die Elektrode hatte einige Zeit an der Luft gelegen. Nach dem Eintauchen wurde sie durch kurze kathodische Polarisation aktiviert, dann durch Herausnehmen,

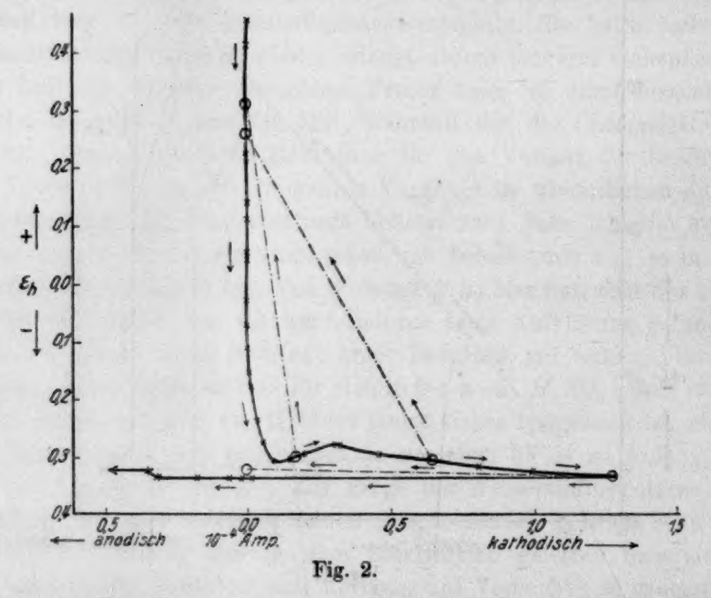


Fig. 2.

Abspülen der Säure und kurzes, wenige Sekunden dauerndes Stehenlassen an der Luft passiviert.

Die Elektrode[1]) befand sich zunächst allein unter dem Einfluss der Platin—Chromsäureelektrode und wurde anodisch polarisiert. Der Gesamtwiderstand im Stromkreis betrug etwa 5200 Ohm. [Die Zahlenangaben für Stromstärke (Str. St.) bedeuten immer Ampère . 10^{-4}, die für Potential ε_h, Volt bezogen auf die Wasserstoffnormalelektrode = 0, das Vorzeichen entspricht dem Ladungssinn der Chromelektrode gegenüber dem Platin der Wasserstoffnormalelektrode.)

Str. St. 0·463 ε_h + 0·182

[1]) Vgl. Fig. 1 u. 2. (Fig. 2 gibt den umrahmten Teil von 1 in anderem Massstab: Stromstärke 10fach, Potential 2fach vergrössert.)

Jetzt wurde die veränderliche äussere elektromotorische Kraft so eingeschaltet, dass der durch sie erzeugte Strom dem in der Kette vorhandenen entgegengesetzt gerichtet war, die Chromelektrode durch ihn allein also kathodisch polarisiert worden wäre. Da aber zunächst die äussere elektromotorische Kraft geringer war als die innere der Kette, so blieb es noch bei der alten Stromrichtung:

Str. St. 0·202 ε_h + 1·164.

Die äussere elektromotorische Kraft wurde allmählich verstärkt. Es traten nacheinander folgende Stromstärken und Potentiale auf:

Str. St.	ε_h
0·018	+ 1·100
0·0045	1·045
0·0013	0·993
0·0003	0·979
0·0000	0·941

Die Stromstärke geht also schliesslich auf Null herunter, d. h. in Wirklichkeit wird sie kaum vollständig gleich Null gewesen sein, sondern von der Grössenordnung eines Reststroms. Das von mir benutzte Messinstrument liess das nicht mehr erkennen. Dass diese sehr kleine Stromstärke nach der Art eines Reststroms zustande kam, geht auch daraus hervor, dass unmittelbar nach der Erhöhung der äussern Spannung eine merklicher, aber jetzt entgegengesetzt gerichteter Stromstoss auftrat, der aber nach kurzer Zeit auf Null herunterging. Die Ablesungen wurden erst dann ausgeführt, wenn während einiger Minuten keine weitern Änderungen mehr eintraten. Das war meist nach 2—3 Minuten erreicht.

Bei der weitern Erhöhung der äussern Spannung wurde nun eine ganze Weile hindurch das gleiche Verhalten: kathodischer Stromstoss, danach Reststrom beobachtet, bis die Chromelektrode ein Potential von + 0·483 erreicht hatte. Bei noch weiter gesteigerter Intensität der kathodischen Polarisation ging aber die Stromstärke auch für das von mir benutzte Messinstrument nicht mehr auf Null herunter, sondern behielt einen merklichen, zunächst allerdings noch sehr kleinen Wert. Ich beobachtete nacheinander folgende Werte von Stromstärke und Potential:

Str. St.	ε_h	Str. St.	ε_h
0·0003	+ 0·455	0·0011	0·225
0·0006	0·411	0·0013	0·210
0·0009	0·318	0·0019	0·141
0·0011	0·280	0·0022	0·109

Str. St.	ε_h	Str. St.	ε_h
0·0027	0·054	0·0618	0·275
0·0040	+ 0·004	0·0856	0·306
0·0054	— 0·032	0·155	0·302
0·0062	— 0·074	0·168	— 0·294
0·0083	— 0·116		
0·0121	0·155		
0·0156	0·181		
0·0355	0·242		

Solange die Stromstärke noch klein bleibt, kann der durch den Stromdurchgang an der Chromelektrode in Freiheit gesetzte Wasserstoff durch Diffusion in den Elektrolyten hinein und durch Oxydation durch den gelösten Sauerstoff beseitigt werden. Diese Vorgänge reichen aber bei den höhern Stromstärken kaum mehr aus. $1{\cdot}7 \,.\, 10^{-4}$ Amp. entsprechend der letzten oben angeführten Zahl scheiden in 10 Min. etwa 1 cmm Wasserstoff ab, eine Menge, die als Bläschen sicher wahrnehmbar sein würde. In der Tat konnten auch, nachdem die Elektrode etwa 20 Minuten lang mit dieser Stromstärke polarisiert worden war, deutlich kleine Gasbläschen beobachtet werden. Mit dieser Bläschenbildung hängen wahrscheinlich auch die kleinen Schwankungen von Potential und Stromstärke, die jetzt und auch bei dem weitern Verlauf des Versuches beobachtet werden konnten, zusammen. Man hätte nun eigentlich erwarten sollen, dass die bis zur sicher erkennbaren Wasserstoffentwicklung kathodisch polarisierte Chromelektrode aktiv geworden wäre, unbedingt hätte Aktivität eintreten müssen, wenn die Wasserstoffhypothese richtig wäre.

Die Elektrode war aber nicht aktiv. Denn einmal war die Wasserstoffentwicklung sehr viel schwächer als die, die an der aktiven Elektrode in der Säure schon im stromfreien Zustand vorhanden war. Und zweitens wurde beim Öffnen des Stromkreises das Elektrodenpotential wieder ganz wesentlich edler, es erreichte einen Wert von + 0·31 Volt, die geringe Wasserstoffentwicklung hörte wieder auf.

Dann wurde der Stromkreis wieder geschlossen und weiter die Intensität der kathodischen Polarisation erhöht.

Str. St.	ε_h
0·199	—0·294
0·304	—0·277
0·316	—0·282
0·470	—0·297
0·648	—0·309

Die geringe Wasserstoffentwicklung war wieder zu beobachten. Jetzt wurde wieder geöffnet: ε_h + 0·26, die Gasentwicklung hörte auf. Die

Elektrode war also immer noch passiv. Der Stromkreis wurde wieder geschlossen:

Str. St.	ε_h
0·698	—0·314
0·800	—0·320
0·990	—0.326
1·27	—0·335

Die Wasserstoffentwicklung war allmählich wesentlich lebhafter geworden, namentlich nach der letzten Änderung war sie so intensiv, wie an einer aktiven Elektrode. Als jetzt der Stromkreis geöffnet wurde, wurde das Potential nur ganz wenig edler — 0·32 Volt, die Wasserstoffentwicklung hörte nicht auf, sondern blieb lebhaft im Gang, das Chrom war aktiv.

Die äussere Spannung wurde jetzt wieder, und zwar zuerst gleich um ein relativ beträchtliches Stück vermindert, bis die Stromstärke wieder klein geworden war, dann in geringern Intervallen.

Str. St.	ε_h
0·004	—0·335
0·001	—0·336

Bei der weitern Verminderung der Polarisationsintensität trat Umkehr der Stromrichtung ein, so dass die Chromelektrode jetzt wieder anodisch polarisiert wurde:

Str. St.	ε_h	Str. St.	ε_h
0·061	—0·335	2·88	—0·320
0·175	—0·335	3·39	—0·316
0·315	—0·335	3·59	—0·314
0·336	—0·327	4·82	—0·309
1·88	—0·325	13·9	—0·247
2·16	—0·328	14·9	—0·236
2·36	—0·323		

Die Elektrode war bisher dauernd aktiv geblieben, denn es wurde noch fortwährend Wasserstoff an der Elektrode entwickelt, dessen Menge sich natürlich verminderte, da durch die steigende anodische Polarisationsstromstärke immer grössere Mengen des Wasserstoffs gebunden wurden. Als jetzt aber die Intensität der anodischen Polarisation noch weiter erhöht wurde, stieg plötzlich das Potential zu einem wesentlich edlern Wert an, die Stromstärke ging gleichzeitig beträchtlich herunter:

Str. St. 1·95 ε_h + 1·258.

Die Wasserstoffentwicklung war vollständig verschwunden und trat auch beim Öffnen des Stromkreises nicht wieder auf. Die Elektrode war

passiv. Der Passivierungsvorgang lässt sich sehr einfach in der Weise erklären, dass bei der steigenden anodischen Polarisation die Menge des abgeschiedenen Sauerstoffs schliesslich grösser wurde als die, die der Wasserstoff, der durch die Einwirkung der Säure auf das aktive Chrom gebildet wird, zu binden vermag, und dass infolgedessen der Sauerstoff passivierend wirkte.

Ich behalte mir vor, auf den oben ausführlich beschriebenen Versuch in anderem Zusammenhang zurückzukommen. Ich will hier nur auf das eingehen, was uns in diesem Zusammenhang allein interessiert: dass es möglich ist, wie ich es schon oben ausgesprochen habe, an einer passiven Chromelektrode deutlich sichtbar kathodisch Wasserstoff zu entwickeln, ohne dass die Elektrode aktiv wird. Nach der Wasserstoffhypothese wenigstens in der Form, wie sie in den aus dem physikalischen Institut der Universität Münster hervorgegangenen Arbeiten vertreten wird, soll ein im natürlichen Zustand passives Metall, durch Beladung mit Wasserstoff aktive werden. Eine Elektrode, die durch kathodische Polarisation bis zur sichtbaren Wasserstoffentwicklung gebracht worden ist, muss sicher an ihrer Oberfläche weitgehend mit Wasserstoff beladen sein. Bleibt sie, wie der Versuch einwandfrei zeigt, passiv, so kann die Wasserstoffhypothese nicht richtig sein.

Die Wasserstoffentwicklung ohne dadurch herbeigeführte Aktivität ist auch keine etwa zufällig bei dem einen Versuch auftretende Erscheinung. Ich habe entsprechende Versuche mit derselben Elektrode nach verschiedener Vorbehandlung, mit verschiedenen Elektroden aus demselben Material und schliesslich auch mit Elektroden aus anderem Material ausgeführt, immer mit dem gleichen Erfolg, es konnten immer geringe Wasserstoffmengen daran entwickelt werden, ohne dass Aktivität eintrat.

Die Erklärung des Vorganges macht dagegen der Sauerstoffhypothese gar keine Schwierigkeiten. Denn es ist sehr wohl denkbar, dass der etwa in Form einer Oxydschicht[1]) oder sonst in irgend einer Weise an der passiven Chromoberfläche vorhandene Sauerstoff durch Wasserstoff geringerer Konzentration nicht oder wenigstens nicht sofort chemisch gebunden wird, sondern dass dies erst bei höhern Konzentrationen eintritt.

---

[1]) Die Annahme einer Oxydschicht als Ursache der Passivität des Chroms scheint mir nach einer soeben erschienenen Notiz von Th. Dieckmann und O. Hauf, (Zeitschr. f. anorg. Chemie 86, 302 (1914) wieder an Wahrscheinlichkeit zu gewinnen. Chromoxydul *CrO* bildet sich aus Chromamalgam an der Luft oder schneller mit Salpetersäure und ist unlöslich in verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure, löslich in verdünnter Salzsäure.

Ich hoffe, genaueres über diese Verhältnisse auf Grund von Versuchen sagen zu können, die ich in Wiederanknüpfung an ältere noch nicht veröffentlichte in Angriff genommen habe, zu denen auch der oben ausführlich beschriebene gehört.

Zusammenfassung.

1 bis 4 Seite 29.

5. Da es möglich ist an passivem Chrom Wasserstoff zu entwickeln, ohne dass es aktiv wird, so kann bei diesem Metall die Wasserstoffhypothese nicht richtig sein.

Experimentelle Bestätigungen der neuen Theorie der Erscheinung Allotropie II$_a$.

Von

A. Smits und S. C. Bokhorst.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 14.)

1. Wir wollen diese Abhandlung anfangen mit nochmals nachdrücklicher Betonung, dass diese neue Theorie nur auf einer Grundannahme[1]) beruht, welche man die Komplexhypothese nennen kann, und die aussagt, dass im allgemeinen jede Phase eines sich unär verhaltenden allotropen Stoffes mindestens aus zwei Molekelarten besteht, welche sich in innerlichem Gleichgewicht befinden und notwendig als die Komponenten eines Pseudosystems zu betrachten sind. (Siehe auch unter I, Antwort an Tammann usw.)[2]).

Dass Tammann[3]) meint, vier Annahmen entdeckt zu haben, kann nur dadurch erklärt werden, dass er die logischen Folgerungen, zu welchen obenstehende Annahme in Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen und unserer gegenwärtigen Kenntnis auf phasentheoretischem Gebiete führt (siehe II Antwort an Tammann (log. cit.), für neue Annahmen ansieht.

Die Theorie der Allotropie umfasst also alle möglichen Aggregatzustände eines Stoffes, und ihr Schwerpunkt liegt, der Wichtigkeit ihrer Folgerungen wegen, auf dem Gebiet, welches bis heute am wenigsten untersucht worden ist, nämlich auf demjenigen des festen Zustands.

Es leuchtet ein, dass die Bemerkung Tammanns: „Herrn A. Smits kommt es darauf an, die Änderungen der innern hypothetischen Molekularzusammensetzung chemisch homogener Stoffe graphisch darzustellen", die Sache sehr unrichtig darstellt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 254 (1913), 19te Zeile von oben sechstes Wort, steht ein störender Druckfehler. Es steht dort nämlich erste statt einzige.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 250 (1913).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 728 (1913).

Es kommt dem ersten von uns darauf an, die Theorie der Allotropie zu prüfen, und die Experimente bezwecken in erster Linie, zu beweisen, dass die verschiedenen Aggregatzustände und besonders die festen Phasen eines Stoffes, welcher die Erscheinung der Allotropie zeigt, in der Tat zusammengesetzt sind, denn jedesmal dass dieses gelingt, ist eine Bestätigung der genannten Theorie gefunden!

Ist nämlich die Komplexität der unären Phasen erwiesen, dann steht es vollkommen fest, dass das unäre System einem Pseudosystem angehört, und der angegebene Weg zur graphischen Darstellung der richtige ist.

Zweitens kann man durch fortgesetztes Studium versuchen, etwas über den Typus des Pseudosystems zu erfahren, welches natürlich ein viel schwierigeres Problem ist.

Schliesslich sei hier noch im Zusammenhang mit einer andern Bemerkung Tammanns erwähnt, dass Bancroft, Bakhuis-Roozeboom, Soch und andere, welche sich nur mit den bekannten Fällen von Tautomerie beschäftigten, niemals den geringsten Versuch gemacht haben, die Erscheinungen der Enantiotropie und Allotropie mittels innerlicher Gleichgewichte in den festen Phasen zu erklären, vermutlich, weil das Auftreten von innerlichen Gleichgewichten von ihnen nicht als eine allgemeine Erscheinung betrachtet und dem festen Zustand damals keine genügende Aufmerksamkeit gewidmet wurde.

Hiermit ist zum letzten Mal auf die unrichtigen, aus Missverständnis hervorgehenden Bemerkungen Tammanns geantwortet, weil die vielen Briefe, welche der erste von uns von andern ausländischen Fachgenossen empfing, beweisen, dass die von ihm veröffentlichten Auseinandersetzungen von andern vollkommen richtig verstanden worden sind.

2. Was die Prüfung der Theorie anbelangt, so lässt sich diese auf verschiedenem Wege ausführen

a) durch das Studium des Einflusses der Vorgeschichte auf den Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Siedepunkt, Übergangspunkt usw.:

b) durch das Studium des Einflusses der Vorgeschichte auf die Löslichkeit;

c) durch das Studium des Einflusses der Vorgeschichte auf spezifisches Gewicht, Brechungsindices, Viskosität, spezifische Wärme, Leitfähigkeit, und weiter auf jede andere beliebige Eigenschaft des Stoffes;

d) durch das Studium einer beliebigen Temperaturfunktion, wobei sich aus der Art der Änderung dieser Funktion mit der Temperatur eine Bestätigung der genannten Theorie ergeben kann.

Neuerdings habe ich gezeigt, dass die Theorie speziell bei den Metallen noch auf eine andere sehr empfindliche Weise geprüft werden kann, nämlich

e) durch das Studium des Potentialsprungs zwischen Metall und Elektrolyt, während das Metall sich auf elektrolytischem Wege löst oder abscheidet[1]).

Schliesslich habe ich schon früher[2]) darauf hingewiesen, dass die Theorie der Allotropie ohne Zweifel auch noch auf andere Weise geprüft werden kann, weil die verschiedenen Molekel-, resp. Ionenarten desselben Stoffes im allgemeinen sich in Reaktionsfähigkeit voneinander unterschieden werden. Die zwei letztgenannten Wege sind hier nur kurz erwähnt, weil ich bald in einer besonderen Abhandlung darauf zurückkommen will.

Wie bekannt, sind einige der hier genannten Methoden schon mit Erfolg angewendet worden. Der Einfluss der Vorgeschichte auf den Umwandlungspunkt ist bis heute wohl am deutlichsten hervorgetreten. So fanden wir bei HgJ_2 dass dieser Punkt bei rascher Abkühlung der gelben Modifikation von 212° schon bei 140° auftrat, was aussagt, dass der Umwandlungspunkt auf diese Weise 13° erhöht wurde. Weiter fand Fenner[3]) vor kurzem ein anderes schönes Beispiel bei Cristoballit, indem er konstatierte, dass nach vorhergehender Erhitzung auf ca. 1500°, der Umwandlungspunkt ($\alpha \rightleftarrows \beta$) eine Erhöhung von $\pm 50°$ erfahren hat, welches ein gewaltiger Einfluss ist.

Der Einfluss der Vorgeschichte auf den Schmelz-, resp. Erstarrungspunkt ist auch schon in verschiedenen Fällen konstatiert, u. a. bei Schwefel, Phosphor, Cyan, Fetten usw., aber im allgemeinen ist dieser Einfluss geringer. (Siehe für Phosphor weiter unten.)

Der Einfluss der Vorgeschichte auf das spezifische Gewicht ist auch schon beobachtet werden. So ist gefunden[4]), dass langsam abgekühltes Tellur ein niedrigeres spezifisches Gewicht hat als rasch abgekühltes. Weil in dem untersuchten Temperaturtrajekt von einem Umwandlungspunkt nicht die Rede war, ist also die hier genannte Tatsache eine Bestätigung der Theorie. Selen[5]) zeigt ein ähnliches Verhalten, und bei den Metallen scheinen auch derartige Einflüsse vorzuliegen.

Der Einfluss der Vorgeschichte auf eine der andern hier genannten Eigenschaften, wie Löslichkeit, Brechungsindices, Viskosität, spezifische

---

[1]) Versl. Kon Akad. v. Wet. 27. Dez. 1913. 642.
[2]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. 25. Jan. 1913. 1182.
[3]) Amer. Journ. of science **36**, 331 (1913). Z. f. anorg. Chem. **85**, 133 (1914).
[4]) Cohen u. Kröner, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 331 (1913).
[5]) Kruyt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, 305 (1909).

Wärme, Leitfähigkeit usw. ist bis heute nur in einem Fall systematisch studiert worden, nämlich bei Selen. Auf Grund des exakten Studiums des Einflusses der Vorgeschichte auf die Leitfähigkeit des Selens wurde Marc[1]) schon 1903 zu der Ansicht geführt, dass die graukristallinische Modifikation ein mit der Temperatur verschiebbarer Gleichgewichtszustand zweier allotroper Modifikationen Se_A und Se_B ist. Diese von Marc erklärte Erscheinung gehört daher zu den schönsten in der Literatur vorkommenden Tatsachen, welche die Theorie der Allotropie stützen. Man hat hier ein System, das aus verschiedenen Molekelarten besteht, und dessen innerliches Gleichgewicht nicht allein mit der Temperatur, sondern auch mit der Belichtung variiert[2]).

Berger[3]) studierte die von Marc gefundene katalytische Wirkung des Silberselenids und kam zu dem Schluss, dass es hier eine heterogene Katalyse im starren System gilt.

Die Methode **d** hat schon wichtige Dienste geleistet, und der erste, welcher diese anwendete, war Benedicks[4]):

Benedicks stellte, ohne mit der Theorie der Allotropie bekannt zu sein im Jahre 1912 folgende vier „Types of allotropy" auf (siehe Fig. I bis IV).

Den Typus II_a fand er beim Studium der binären Ausdehnung des Silberjodids bei dem Umwandlungspunkt, welcher bei 147° gelegen ist, und weiter wies er darauf hin, dass die Umwandlung des Eisens bei 890° zu demselben Typus gehört. Aus diesem Verhalten schloss Benedicks, dass bevor der Umwandlungspunkt erreicht worden ist, sich eine feste Lösung der zweiten Modifikation, welche bei höherer Temperatur stabil ist, in der ersten bildet.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 459 (1903); **40**, 393 (1906); **50**, 446 (1906); **53**, 298 (1907); Monographie 1907.

[2]) Beiläufig sei darauf hingewiesen, dass Marc zwei Modifikationen annahm. Richtiger ist es, von zwei Molekelarten zu sprechen, weil eine Modifikation ein Zustand innerlichen Gleichgewichts ist. Marc dachte sich das Pseudosystem also binär. Kruyt [Zeitschr. f. anorg. Chemie **64**, 305 (1909)] zog den Schluss, dass es sich beim Selen um eine Verbindung $xSe_A \cdot ySe_B$ handelte, und zeichnete die Pseudo-T, x-Figur. Diese Figur ist aber nicht richtig. Entweder die Linie für die innerlichen Gleichgewichte in dem festen oder diejenige in dem flüssigen Zustand soll zur Erklärung der gefundenen Tatsachen die Linie für die Zusammensetzung der Verbindung schneiden. Um dieses zu ermöglichen, muss die ganze Schmelzfigur kontinuierlich sein, und die Linien für die Anfangs- und Enderstarrungspunkte dürfen also einander nicht schneiden, selbst nicht berühren.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **85**, 75 (1914).

[4]) Journ. Iron and Steel Institute Nr. 2, 442 (1912).

Es leuchtet ein, dass die verschiedenen „Types of allotropy“ sofort aus der Theorie der Allotropie folgen.

Es muss hier aber mit Nachdruck darauf hingewiesen werden, dass die Theorie der Allotropie den eigentümlichen Verlauf der Linie *a b* (Typus II_a) dadurch erklärt, dass, bevor der Umwandlungspunkt erreicht worden ist, eine sehr merkbare Verschiebung des innerlichen Gleichgewichts eintritt, wobei die Konzentration derjenigen Molekelart wächst, an welcher die zweite Modifikation reicher ist als die erste.

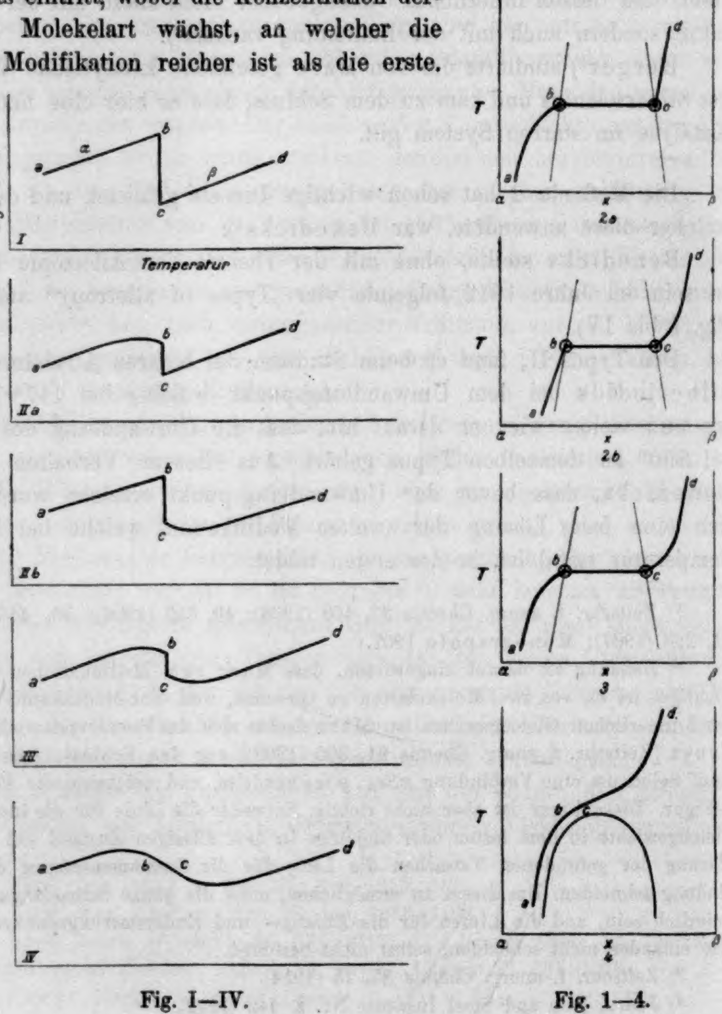


Fig. I—IV. Fig. 1—4.

Wenn wir eine Lösung der zweiten Modifikation in der ersten hätten, so wäre die feste Lösung binär, auch in dem Gleichgewichtszustand. Wir haben hier aber mit Erscheinungen zu tun, welche eben beim unären Verhalten auftreten, und daraus folgt, dass es hier eine Verschiebung des innerlichen Gleichgewichts zwischen verschiedenen Molekelarten in dem festen Zustand sein muss.

In Fig. 2 sind die „Types of allotropy“ von Benedicks im Lichte der Theorie der Allotropie betrachtet. Von der Pseudofigur ist hier der untere Teil gezeichnet, d. h. das Entmischungsgebiet in dem festen Zustand.

Fig. 1 stimmt mit Type I Benedicks überein.

Die Typen II_a bis III werden auftreten, wenn, wie die Fig. $2_a'$, $2_b'$ und 3 zeigen, die innerlichen Gleichgewichte in einer der zwei festen Modifikationen oder in beiden, in der Umgebung des Umwandlungspunktes sich stark mit der Temperatur ändern. Es leuchtet nämlich ein, dass jede Temperaturfunktion, welche von der innerlichen Zusammensetzung abhängig ist, einen ähnlichen Verlauf zeigen wird, wie die Linie der innerlichen Gleichgewichte.

Der Typus IV, welcher mit der Fig. 4 korrespondiert, ist, wie bekannt, schon gefunden bei HgJ_2, und zwar oberhalb des Umwandlungspunktes.

Im Lichte der Theorie der Allotropie haben die Versuche Benedicks gezeigt, dass festes AgJ ein Zustand innerlichen Gleichgewichts ist, und zweitens hat Benedicks dargetan, dass sich aus den Untersuchungen des Eisens für dieses Metall dasselbe ableiten lässt. Es hat sich dabei herausgestellt, dass innerhalb des Temperaturgebiets, wo man früher meinte, eine neue Modifikation β gefunden zu haben, das innerliche Gleichgewicht sich ziemlich stark, aber kontinuierlich mit der Temperatur verschiebt, nach der Seite derjenigen Pseudokomponente, an welcher γ-Eisen reicher ist als α-Eisen. Heyn[1]) hat schon in einer interessanten Arbeit angegeben, wie man sich dieses Verhalten graphisch schematisch vorstellen kann.

Auch für andere Metalle gibt es schon Hinweise auf ihre Komplexität. So ist es eine bekannte Tatsache, dass die spezifische Wärme vieler Metalle $\pm 100^0$ unterhalb des Schmelzpunktes stark zu steigen anfängt, welches auf eine endotherme chemische Reaktion hinweist. —

[1]) Internationaler Verband für die Materialprüfungen der Technik. VI. Kongress New York (1912). III. Bericht über die Fortschritte der Metallographie seit Beginn des Jahres 1909 bis zum Ende des Jahres 1911.

Dass die spezifische Wärme erst bei $\pm 100^0$ unterhalb des Schmelzpunktes zu steigen anfängt, wird dem Umstand zugeschrieben werden müssen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei tiefern Temperaturen so gering ist, dass die Reaktion während der Bestimmung der spezifischen Wärme nicht merkbar stattfindet. Die spezifischen Wärmen bei niedrigern Temperaturen enthalten also nicht den zugehörigen chemischen Teil und beziehen sich also auf Nichtgleichgewichtszustände.

Beim Studium der Abkühlungskurven verschiedener Metalle sind wir auch zu demselben Schluss geführt worden.

3. Während die meisten der neuen experimentellen Bestätigungen in einer besonderen Abhandlung zur Veröffentlichung kommen werden, wünschen wir, hier etwas ausführlicher als früher mitzuteilen, auf welchen Gründen die Komplexität des weissen Phosphors als bewiesen erkannt werden muss.

Bevor wir aber damit anfangen, sei erwähnt, dass bei der vorigen Veröffentlichung (Bestätigung II)[1]) der absolute Wert des Erstarrungspunktes des weissen Phosphors noch nicht mit Sicherheit bekannt war. Auf Seite 370 wird gesagt: „Hierbei muss aber noch erwähnt werden, dass, obwohl die Temperaturdifferenzen auf 0·01° genau sind, der absolute Wert vielleicht einer kleinen Korrektion bedarf, weil ein Bad, das nach einem kontrollierten Normalthermometer die Temperatur von 44° besass, vorläufig als einer der Eichpunkte gewählt worden ist".

Zuerst ist daher das Widerstandsthermometer, dessen Konstruktion in eine Arbeit Dr. de Leeuws beschrieben worden ist[2]), und welches in dem schon früher benutzten Phosphorapparat eingeschmolzen war, neu geeicht, mittels den Fixpunkten:

Schmelztemperatur des Eises 0·000°
Transformationstemperatur von $Na_2SO_4 . 10aq = 32{\cdot}383^0 \pm 0{\cdot}001$[3])
und „ „ $MnCl_2 . 4aq = 58{\cdot}089$[4])

Bei 0·000° betrug die Widerstand des Thermometers 65·8139 Ohm
„ 32·383° „ „ „ „ „ 74·2407 „
und „ 58·089° „ „ „ „ „ 80·8880 „

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 367 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 305 (1911).
[3]) Richards u. Wells, Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 465 (1903).
[4]) Richards u. Wrede, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 313 (1908).

Die benutzte Temperaturformel hat die Gestalt

$$T = 3\cdot 8\, W + \text{Korrektion},$$

woraus sich erhellt, dass die Korrektion bei den drei genannten Eichtemperaturen folgende Werte besitzt:

Temperaturen	Korrektion
0·000°	22·907
32·383°	23·258
58·089°	23·715

Als nach dieser Eichung aufs neue die Aufwärmungs-, bzw. Abkühlungskurve des Phosphors bestimmt wurde, wenn es sich vorher bei 43°, bzw. 46° im innerliches Gleichgewicht gestellt hatte, wozu, wie wir fanden, nur einige Minuten Verbleibens in einem Thermostaten von 43°, bzw. 46° erforderlich sind, so wurden vollkommen ähnliche Kurven gefunden wie früher, allein der absolute Wert des Beginn- und Endschmelzpunktes, bzw. des Beginns und Enderstarrungspunktes lag etwas höher als früher angenommen wurde.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Kurven ein beinahe vollkommen unäres Verhalten zeigen (0·02° Erstarrungstrojekt), und weiter, dass der unäre Schmelz-, bzw. Erstarrungspunkt bei **44·1°** gefunden wurde, also einige Zehntelgrade niedriger, als allgemein angenommen wird.

4. Die Komplexität des weissen Phosphors.

a) Um uns von der Bedeutung der Resultate bei rascher Abkühlung zu überzeugen, sind folgende Versuche angestellt worden. Erstens wurde untersucht, inwieweit der Wärmestrom, welcher bei raschem Abkühlen in dem Widerstandsthermometer notwendig auftreten muss, die Resultate beeinflussen kann.

Dazu wurde ein vollkommen ähnliches Thermometer als das Phosphorgefäss enthielt, angefertigt, jedoch ohne Schmelzgefäss. — Nach Eichung dieses Thermometers wurde sein Temperaturverlauf bestimmt, wenn es aus einem Bad mit siedendem Wasser plötzlich in einen Thermostaten von 46° eingesenkt wurde. — Die Linie a, b, c, d, e, Fig. 5, zeigt das Resultat dieses Versuchs. Auf der Ordinate ist die Temperatur und auf der Abszisse ist die Zeit angegeben. Die Zeit Null korrespondiert mit dem Moment, auf welches das Widerstandsthermometer aus dem Bad von 100° in den Thermostat von 43·42° geführt wurde. Bei der grossen Geschwindigkeit des Spiegels des Galvanometers ist die Dämpfung ungenügend, und das Bild des Nernststiftes schwingt ein wenig um seine

Ruhelage. Nach 7 Sekunden ist die Temperatur des Widerstandsthermometers 43·2°, nach 9 Sekunden 43·7°, nach 15 Sekunden 43·42° und nach 24 Sekunden auch 43·42°, woraus sich ergibt, dass das Thermometer schon nach 15 Sekunden die Temperatur des Thermostaten angenommen hat. Das Resultat ist also dieses, dass, wie erwartet wurde, das Widerstandsthermometer anfangs des Wärmestromes zufolge eine zu hohe Temperatur angab, aber schon nach 15 Sekunden die Temperatur

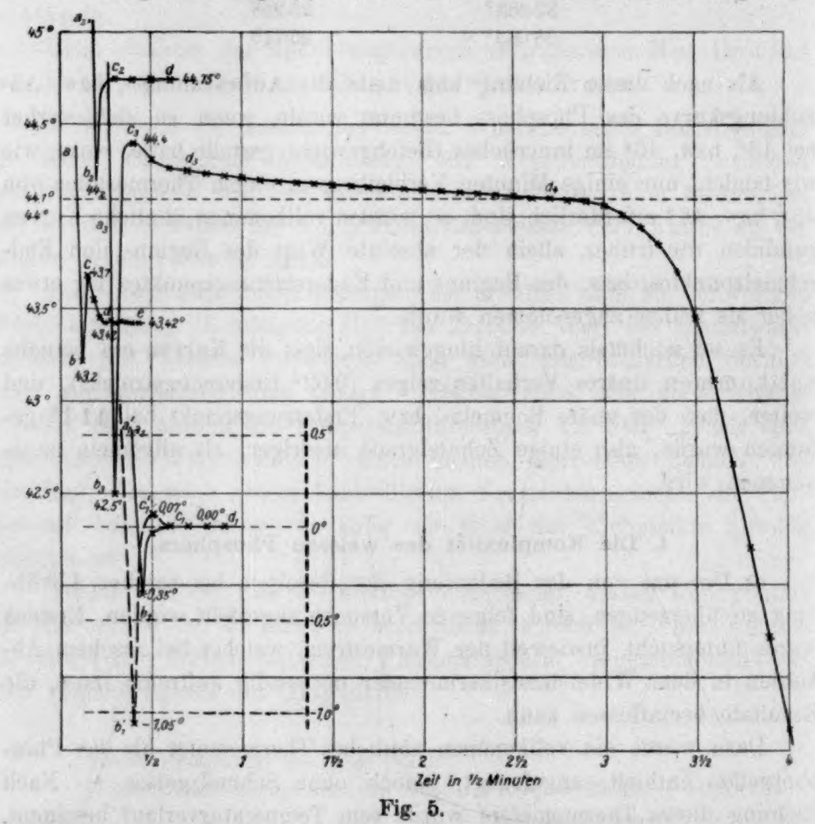


Fig. 5.

des Thermostaten angenommen hat, welches Resultat auf deutliche Weise die rasche Temperaturangabe des Widerstandsthermometers demonstriert.

Der zweite Versuch wurde mit einem Gefäss mit Widerstandsthermometer ausgeführt, wie früher bei den Untersuchungen des Phosphors benutzt worden (siehe Bestätigungen II, S. 368), welches jetzt aber mit reinem, luftfreiem Wasser beschickt war.

Das Gefäss mit Wasser wurde in einem Bad auf 80° erhitzt und darauf plötzlich unter starkem Schütteln in eine Kältemischung von Eis

und Kochsalz (— 15°) abgekühlt. — Hierbei wurden die Resultate erhalten, welche durch die Linien $a_1 b_1 c_1 d_1$ und $a_1' b_1' c_1' c_1 d_1$ wiedergegeben sind. — Die Linie $a_1 b_1 c_1 d_1$ zeigt, dass das Wasser nach 27 Sekunden bei — 0·35° spontan kristallisierte, und dass die Temperatur des Thermometers, ohne selbst vorübergehend über die Temperatur des unären Erstarrungspunktes hinaus zu steigen, stetig stieg und nach 36 Sekunden diejenige des Erstarrungspunkts erreicht hatte. — Bei einer andern Serie von Versuchen, wobei wir bezweckten, die Dauer der Abkühlung noch mehr zu verkürzen, gewannen wir das Resultat, worauf die Linie $a_1' b_1' c_1' c_1 d_1$ sich bezieht. Es ist ein wenig zweifelhaft, wie man sich dieses Resultat erklären muss. — Wir hatten anfangs die Neigung, zu schliessen, dass der Spiegel des Galvanometers der grössern Geschwindigkeit wegen durch seine Ruhelage schwang, aber dafür schien uns die Zeit, 6 Sekunden, welche der Spiegel brauchte, um wieder zu dem mit 0·00° korrespondierenden Stand zurückzukehren, zu lange. Dabei fanden wir nachher dann und wann Erstarrungskurven von dem gleichen Typus auch bei kleinerer Unterkühlung, so dass es möglich erscheint, dass das Wasser hier auch seinen zusammengesetzten Charakter zeigt. Hauptsache ist hier aber dieses, dass, wenn man nach derselben Methode arbeitend, mit einem andern Stoff eine Abkühlungskurve von ganz anderem Charakter beobachtet, daraus mit grosser Wahrscheinlichkeit das abnormale Verhalten dieses Stoffs folgt. Es leuchtet ein, dass bei gleicher Entfernung von dem innerlichen Gleichgewichtszustand, verschiedene Stoffe nicht dieselbe Abweichung des unären Erstarrungspunktes zeigen werden. — Neben die Geschwindigkeit der innerlichen Gleichgewichtseinstellung sind hier die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Schmelzwärme bedeutungsvolle Faktore, und es ist evident, dass, wie grösser diese letzte zwei Faktore sind, desto stärker die Abweichung des innerlichen Gleichgewichtszustandes zutage treten wird. —

Der dritte Versuch galt dem Phosphor und wurde angestellt, um mit grösserer Sicherheit über den vierten definitiven Versuch urteilen zu können. Das Gefäss mit weissem Phosphor wurde in siedendes Wasser gebracht und nach 2 Minuten plötzlich unter starkem Schütteln in ein Bad mit Wasser von 15° geführt. Als die Temperatur auf 44·2° gesunken war, wurde das Gefäss plötzlich und unter starkem Schütteln in einen Thermostat von 44·75° getaucht. Der Temperaturverlauf, bei diesem Versuch beobachtet, ist von der Linie $a_2 b_2 c_2 d_2$ angegeben. Es erhellt aus dieser Linie, dass das Widerstandsthermometer schon nach 10 Sekunden vollkommen die Temperatur des umgebenden Bades angenom-

men hat, also auch der flüssige Phosphor, und dass eine Temperaturerhöhung oberhalb derjenigen des Thermostats hier absolut nicht eintrat, wahrscheinlich weil die Temperatur des flüssigen Phosphors einige Sekunden unterhalb der Temperatur des Thermostats gewesen war. Ein so günstiges Resultat hatten wir natürlich nicht erwartet; es beweist, dass, wenn man das Gefäss nicht aus dem kältern Bad in den Thermostat von 44·75° eingeführt hatte, und nach 10 Sekunden spontane Kristallisation eingetreten war, ein Ansteigen der Temperatur, oberhalb des unären Erstarrungspunkts, an dem Phosphor hat zugeschrieben werden müssen.

Schreiten wir jetzt zu dem vierten Versuch, welcher die Bestimmung der Temperatur-zeitlinie bei der Erstarrung rasch gekühlten Phosphors bezweckt; dann will ich zuerst erwähnen, dass bei den frühern Versuchen das Gefäss mit dem flüssigen Phosphor bei der Abkühlung geschüttelt wurde bis zu ungefähr 50°, wonach das Gefäss in ein Stativ geklemmt wurde, und die weitere Abkühlung ohne Schütteln an der Luft stattfand. Das Schütteln befördert die innere Gleichgewichtseinstellung sehr, und darum wurde das Schütteln bei den ersten Versuchen nicht zu lange fortgesetzt.

Weil aber in diesem Fall die Bildung einer Temperaturdifferenz zwischen den verschiedenen Flüssigkeitsschichten auftreten kann, wurde bei der Fortsetzung der Versuche fortwährend so stark geschüttelt, dass eine Temperaturdifferenz in dem flüssigen Phosphor vollkommen ausgeschlossen war. Weil es sich jetzt aber nicht um die Grösse der Erstarrungspunktserhöhung, sondern um den Beweis der Komplexität des weissen Phosphors handelte, brauchten wir eine durch Schütteln beförderte innerliche Gleichgewichtseinstellung weniger zu fürchten.

Es stellte sich jedoch heraus, dass man auch auf diese Weise grosse Effekte bekommen kann, wenn man sehr rasch kühlt, wobei die Erstarrung oft schon nach ± 12 Sekunden spontan auftrat.

Da man in diesem Falle aber nicht sicher weiss, wie gross der Einfluss des Nachhinkens des Thermometers ist, wollen wir diese Resultate hier nicht mitteilen.

Weil es sich bei uns, wie gesagt, nur darum handelt, die Komplexität des Phosphors zu beweisen, haben wir die Umstände absichtlich sehr ungünstig gewählt um zu zeigen, dass auch in diesem Falle die Komplexität zutage tritt.

Das Gefäss mit weissem Phosphor wurde wieder in siedendes Wasser getaucht und nach 2 Minuten plötzlich in das Bad mit Wasser von ± 30° eingeführt, wobei unter starkem Schütteln eine derartige

Kühlung erhalten wurde, dass die Erstarrung, welche unter diesen Umständen nicht spontan auftrat, nach ca. 10 Sekunden durch Impfen eingeleitet werden konnte. Dabei wurde absichtlich mit dem Impfen gewartet, bis eine Unterkühlung von ca. 1·5° erhalten worden war. Augenscheinlich fand eine plötzliche totale Erstarrung statt. Die Linie $a_3 b_3 c_3 d_3 d_4$, welche die auf diese Weise erhaltene Abkühlungskurve wiedergibt, zeigte, dass selbst unter diesen ungünstigen Umständen nach 24 Sekunden noch eine recht deutliche Erhöhung des Erstarrungspunktes von $\pm$ 0·3° gefunden wurde, und dass das Thermometer erst nach 2½ Minuten bis auf die Temperatur 44·1° gesunken war.

Ausgenommen diese Methode haben wir auch noch die Kapillärmethode nach Soch angewandt und den Anfangsschmelzpunkt des weissen Phosphors bestimmt, welcher durch plötzliche Abkühlung von flüssigem Phosphor von 100 bis 15° erhalten worden war. Obwohl der Beginnschmelzpunkt hier sehr schwer und deshalb nicht genau beobachtet werden kann, haben wir doch bei diesen Versuchen den Eindruck bekommen, dass der so erhaltene Phosphor bei ca. 44·1° zu schmelzen anfängt.

Dieses Resultat ermöglicht jetzt, die richtige Deutung der Abkühlungskurve $a_3 b_3 c_3 d_3 d_4$ zu finden.

Der weisse Phosphor stellt sich im flüssigen Zustande ziemlich rasch ins Gleichgewicht, aber bei schneller Abkühlung gelingt es doch, die Flüssigkeit ausserhalb des innerlichen Gleichgewichtszustands zu bringen. Nun ist es aber eine Tatsache, welche wir schon oft beobachteten, dass, wenn eine Phase, welche nicht in innerlichem Gleichgewicht verkehrt, eine feste Phase abscheidet, die Metastabilität des Systems offenbar so stark zunimmt, dass mit grosser Geschwindigkeit die Einstellung des innerlichen Gleichgewichts in beiden Phasen folgt. In Zusammenhang mit der schon raschen Gleichgewichtseinstellung des weissen Phosphors kann man also erwarten, dass, wenn sich aus flüssigem Phosphor die feste Phase abscheidet, sich momentan innerliches Gleichgewicht einstellt. Hieraus erklärt sich das negative Resultat der Versuche nach der Kapillarmethode.

Weiter lässt sich hieraus schliessen, dass die Erhöhung des Erstarrungspunktes nur beobachtet werden kann mittels eines Thermometers, welches jede Temperaturänderung fast momentan angibt, weil sofort nach dem Anfang des Erstarrens infolge der innerlichen Gleichgewichtseinstellung eine geringe Schmelzung eintritt, so dass die Temperatur nach der Erreichung des Maximums anfangs wieder schnell sinkt. Die wahre Erhöhung des Erstarrungspunkts wird also nur sehr

kurze Zeit beobachtet werden können, woraus sich erklärt, dass Stock und Stamm[1]), mit einem Beckmannschen Thermometer arbeitend, keine Erhöhung des Erstarrungspunkts des weissen Phosphors haten finden können. Die langsame Temperaturabnahme von 44·25° (Punkt d_3) bis 44·1 (Punkt d_4) ist wahrscheinlich nur dem langsamen Temperaturausgleich zwischen dem Widerstandsthermometer und dem fast vollständig festen Phosphor zuzuschreiben.

Andere Erscheinung, welche für die Komplexität des weissen Phosphors spricht.

5. Flüssiger weisser Phosphor gehört zu den Flüssigkeiten, welche sich äusserst leicht unterkühlen lassen. Es gelingt oft, diese Flüssigkeit viele Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur, also 26° unterhalb des Erstarrungspunkts zu behalten. Dieses Verhalten des flüssigen Phosphors ist aber wieder abhängig von der Vorgeschichte. Führt man z. B. ein Rohr mit weissem Phosphor, welcher auf 100° erhitzt ist, plötzlich in ein Bad mit Wasser von Zimmertemperatur, so gelingt es niemals, die Flüssigkeit zu behalten, immer tritt nach wenigen Sekunden spontane Kristallisation ein. Dass diese Erscheinung nicht durch Strömungen verursacht wird, folgt hieraus, dass sie selbst bei Gebrauch der engsten Kapillaren auftritt, in welchem Falle eine Strömung vollkommen ausgeschlossen ist.

Aus diesem einfachen Versuch folgt also, dass rasch abgekühlter flüssiger Phosphor viel stärker metastabil ist als langsam gekühlter, welches sich nach der Theorie der Allotropie daraus erklärt, dass rasch gekühlter flüssiger Phosphor nicht in innerlichem Gleichgewicht ist.

Es ist eine bekannte Tatsache, dass die Erscheinung der Unterkühlung immer am leichtesten bei sehr langsamer Kühlung auftritt, woraus sich schliessen lässt, dass man es hier mit einer allgemeinen Erscheinung zu tun hat, wie die Theorie der Allotropie auch erwarten lässt.

6. In Zusammenhang mit den Resultaten der neuern Versuche, woraus folgt, dass das innerliche Gleichgewicht sich in dem flüssigen Phosphor bei 40° rasch einstellt, scheint es vielleicht sonderbar, dass diese Flüssigkeit selbst in Kontakt mit der roten oder violetten Modifikation sich bei dieser Temperatur nicht merkbar in diesen letzten Modifikationen umwandelt, während doch angenommen werden muss, dass die verschiedenen Formen des Phosphors dieselben Molekelarten erhalten,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3497 (1913).

aber in verschiedenem Verhältnis. Nun ist aber in dieser Hinsicht zu bemerken, dass das homogene innerliche Gleichgewicht zwischen den Molekelarten α und β sich sehr gut rasch einstellen kann, während die rote oder violette Phase wegen der äusserst kleinen Kristallisationsgeschwindigkeit nicht auftreten kann.

Nun ist hier weiter zu erwähnen, dass man bei dem Phosphor eigentlich mit drei Molekelarten zu tun hat. Dampfdichtigkeitsbestimmungen bei höhern Temperaturen haben nämlich ergeben, dass die Molekeln P_4 sich in P_2 dissociieren[1]), und so kann es sein, dass man auch bei niedrigern Temperaturen dieser dritten Molekelart ebenfalls Rechnung tragen muss, und das Pseudosystem also ternär aufzufassen ist. So ist es denn auch möglich, dass das innerliche Gleichgewicht in dem weissen Phosphor sich auf drei Molekelarten, α, β und γ bezieht und vielleicht der Hauptsache nach auf α und γ, doch das ist alles vorläufig von untergeordneter Bedeutung, denn wie wir aus der nächsten Abhandlung über den Phosphor sehen werden, lassen die fundamentellen Erscheinungen sich alle mittels einer pseudobinären Figur erklären.

[1]) Stock, Gibson und Stamm, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3527 (1912); Preuner und Brockmöller, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 129 (1912).

Amsterdam, Anorgan.-chem. Laboratorium der Universität, 15. Jan. 1914.

Einiges über Adsorption und Kapillarität vom Standpunkte des II. Hauptsatzes.

Von

M. Polànyi.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 14.)

Inhalt:

Beziehungen und Definitionen.

A = freie Energie.

U = Wärmetönung.

T = absolute Temperatur.

R = Gaskonstante.

p = osmotischer Druck.

π = Quellungsdruck.

v = Volumen der Lösung in Fig. 1.

φ = Volumen des Gels in Fig. 1.

C_G = Konzentration einer Lösung, die man durch infinetesimale Verschiebung einer porösen Scheibe aus dem Gel pressen kann.

C_L = Konzentration der Lösung mit dem das Gel im Gleichgewicht steht.

$C_G - C_L$ = die in das Gel konzentrierte Menge des gelösten Stoffes.

C_K = Konzentration einer Lösung, die man durch infinitesimale Verschiebung eines Ultrafilters aus einer kolloiden Lösung abfiltrieren kann.

C'_L = Konzentration der Lösung, mit dem die kolloide Lösung durch den Ultrafilter im Verteilungsgleichgewichte steht.

$C_K - C'_L$ = die in die kolloide Lösung konzentrierte Menge des gelösten Stoffes.

$\varphi_{max.}$ = Quellungsmaximum.
$\varphi_{trocken}$ = Volumen des Gelsubstanz im trockenem Zustande.
$T_{schm.}$ = absolute Schmelztemperatur.
$Q_{schm.}$ = Schmelzwärme.
M = Molekulargewicht.
S = Dichte.
p_δ = Dampfdruck des Metalls von der Schichtdicke δ.
e_δ = Spannung der Kette:
Massives Metall | Lösung | Metall der Schichtdicke δ.
σ_{AD}, σ_{BD} = Oberflächenspannung von A, bzw. von B gegenüber dem Dampfraum.
α_{AD}, α_{BD} = Grenzwinkel an der Grenzfläche zwischen A bzw. B und dem Dampfraum.
σ_{AB} = Oberflächenspannung an der Grenzfläche zwischen A und B.
α_{AB} = Grenzwinkel an derselben Grenzfläche.

a) Quellungsbeeinflussung und Adsorption.

Die nebenstehende Figur zeigt einen Kasten mit zwei Kolben. Der untere ist für ein Gel C undurchlässig, dagegen durchlässig für die Kristalloide A und B. Der obere ist ebenfalls durchlässig für A, doch neben C auch für B undurchlässig. In der obersten Kammer ist nur A in der mittleren A und B, in der unteren A, B und C enthalten. Wir denken uns nun folgenden Kreisprozess isotherm und reversibel ausgeführt.

Es wird:

1. der obere Kolben nach unten geschoben
2. der untere Kolben nach unten geschoben
3. der obere Kolben nach oben geschoben
4. der untere Kolben nach oben geschoben.

Es ist darin:

$$\Sigma A = p dv + \left(\pi + \left(\frac{\partial \pi}{\partial v}\right)_\varphi dv\right) d\varphi - \left(p + \left(\frac{\partial p}{\partial \varphi}\right)_v d\varphi\right) dv - \pi d\varphi = 0 \quad (1)$$

und einfacher:

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial v}\right)_\varphi = \left(\frac{\partial p}{\partial \varphi}\right)_v. \quad (1)$$

Bei Stoffen, die den Quellungsdruck erhöhen, ist also die Lösung, die man mit dem untern Kolben aus dem Gel pressen kann, konzentrierter als jene, mit dem das Gel im Verteilungsgleichgewichte steht; quellungshinderende Stoffe verhalten sich umgekehrt. Den ersten Fall kann man als eine positive Konzentrierung des betreffenden Stoffes im Gel bezeichnen, den zweiten als negative Konzentrierung desselben.

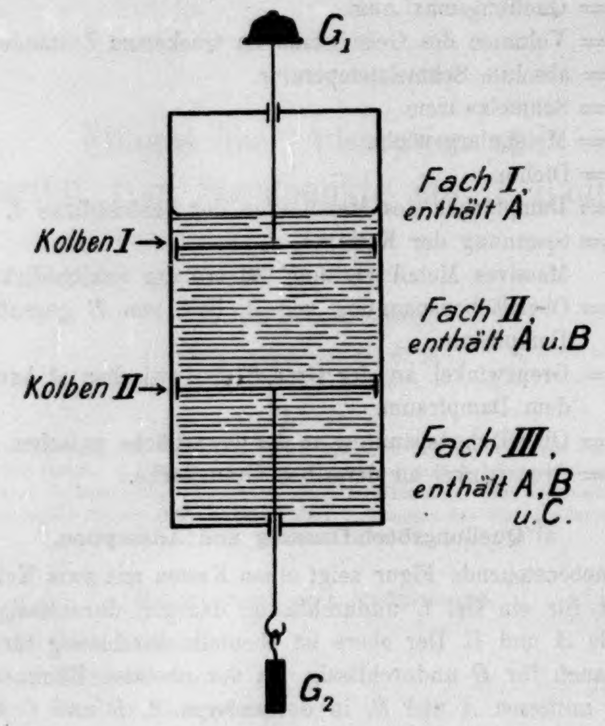


Fig. 1.

Formel (1) kann man noch weiter umformen (analog wie die Gibbs-Thomsonsche Adsorptionsformel) durch Einführung neuer Variabeln und der Anwendung der Gasgesetze auf die Lösung von B in A. Man schreibt dann:

$$\frac{\partial \pi}{\partial C_L} \frac{\partial C_L}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial C_L} \frac{\partial C_L}{\partial \varphi}$$

und da:

$$\frac{\partial p}{\partial C_L} = RT$$

und ferner:

$$\frac{\partial C_L}{\partial \varphi} = -\frac{C_G - C_L}{v}$$

und:

$$\frac{\partial C_r}{\partial v} = -\frac{n}{v^2}$$

schliesslich:

$$\frac{\partial \pi}{\partial C_L} \cdot \frac{n}{v^2} = RT \cdot \frac{C_G - C_L}{v}$$

$$\frac{\partial \pi}{\partial C_L} = RT \cdot \frac{C_G - C_L}{C_L} \qquad (2)$$

$C_G - C_L$ ist — nach der obigen Ausdrucksweise — die in das Gel konzentrierte Menge B; sie kann freilich auch negativ ausfallen. (S. 623 „Bezeichnungen".) Die Formel (2) kann man durch eine geeignete Versuchseinrichtung direkt quantitativ prüfen.

Ein experimentell einfacherer Weg, sie zu prüfen, ist folgender: Man denke sich das Gel in eine sehr grosse Menge eines Gemisches von A und B mit dem Mengenverhältnisse $\frac{A}{B} = K$ gebracht und darin bis zum Quellungsmaximum ausgequollen. Sowohl A wie B wird hierbei ins Gel aufgenommen. Wird von einem dieser Stoffe verhältnismässig mehr aufgenommen, als vom andern, so spricht man gewöhnlich von einer positiven Adsorption desselben und einer negativen Adsorption des anderen von seiten des Gels. Wollen wir z. B. von einer adsorbierten Menge von A sprechen, so ist diese, die wir mit U^A bezeichnen wollen, gleich $a - Kb$, wenn a und b die Gesamtmenge von A und B im Gel bedeuten. Durch $C_G^A - C_L^A$ ausgedrückt ist:

$$U^A = \int_{\varphi\,\text{trocken}}^{\varphi\,\text{max.}} (C_G^A - C_L^A)\, d\varphi$$

und daher nach (2):

$$U^A = \frac{RT}{C_L^A} \int_{\varphi\,\text{trocken}}^{\varphi\,\text{max.}} \left(\frac{d\pi}{d C_L^A}\right)_{\varphi} d\varphi.$$

In der untenstehenden Kurvenzeichnung ist U^A gleich der umgrenzten Fläche. Da es unwahrscheinlich erscheint, dass ein Stoff, der bei einem bestimmten Volumen des Gels die Quellung fördert, sie bei einem andern Volumen hindere, so kann man annehmen, dass die Kurve

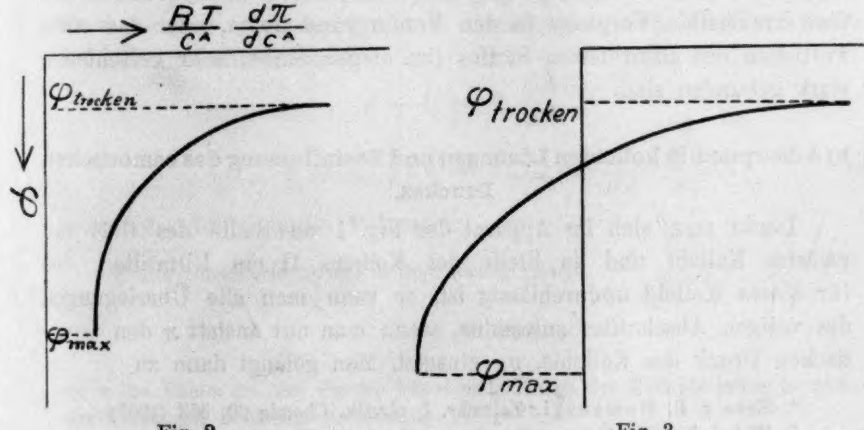


Fig. 2. Fig. 3.

die Abszisse meistens nicht kreuzt: dann ist aber das Vorzeichen von U^A durch das Vorzeichen eines beliebigen, z. B. bei φ max. gemessenen $\frac{d\pi}{dC_L^A}$- Wertes bestimmt. Dies ist eine Regel, deren experimentelle Verifizierung sehr leicht ist. Allerdings ist zu prüfen, ob im einzelnen Falle die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Regel vorhanden sind oder nicht. Ein leicht feststellbares Kennzeichen hierfür kann wohl auf folgendem Wege gefunden werden.

Betrachten wir den Fall, dass die gemachte Voraussetzung nicht stimmt, z. B. auf eine Weise, wie sie in Fig. 3 wiedergegeben ist[1]). Bei Verminderung des Gelvolumens (bei C_L^A konst.) wird hier U^A anfangs wachsen und bei weiterer Kompression wieder abnehmen. Ein derartiger Verlauf der U^A — φ-Kurve würde zur Annahme nötigen, dass der Stoff A durch zwei verschiedenartige Kräfte an das Gel gebunden ist, deren eine mit φ abnimmt deren andere mit abnehmendem φ zunimmt. Die eine könnte z. B. mehr „Oberflächenkraft", die andere mehr „chemische Affinität" sein: wesentlich ist, dass man in solchen Fällen eine Diskontinuität in der Abtrennbarkeit des gebundenen Stoffes zu erwarten hat.

Die Regel zu der wir so gelangen, ist ihrem Wesen nach nicht neu. Öfters wurde schon auf Grund der Erfahrung die Vermutung ausgesprochen, dass quellungsfördernde Stoffe positiv, quellungshindernde negativ adsorbiert werden[2]). Wegen der grossen Anzahl der Abweichungen, die sich zu dieser Form der Regel fanden, konnte sie freilich nicht allgemein anerkannt werden. Die Erklärung dieser Abweichungen ist nun auf Grund der Ableitung klar: es handelt sich entweder darum, dass irreversible Vorgänge in den Vordergrund treten, oder dass zwei Portionen des adsorbierten Stoffes (im obigen Sinne) sehr verschieden stark gebunden sind.

b) Adsorption in kolloiden Lösungen und Beeinflussung des osmotischen Druckes.

Denkt man sich im Apparat der Fig. 1 an Stelle des Gels ein gelöstes Kolloid und an Stelle des Kolbens II ein Ultrafilter, das für dieses Kolloid undurchlässig ist, so kann man alle Überlegungen des vorigen Abschnittes anwenden, wenn man nur anstatt π den osmotischen Druck des Kolloids, p_K, einsetzt. Man gelangt dann zu

---

[1]) Siehe z. B. Dumanski, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 553 (1907).

[2]) Wobei die Koordinaten dieselben sind wie in Fig. 2.

$$\frac{dp_K}{dC'_L} = RT\,\frac{C_k - C'_L}{C'_L}.$$

und zu der Regel, dass bei Auflösung eines Kolloids in einem Gemisch jene Bestandteile desselben positiv adsorbiert werden, die den osmotischen Druck des Kolloids erhöhen, wogegen die erniedrigend wirkenden negativ adsorbiert werden[1]). Bezüglich des Gültigkeitsbereichs gelten analoge Beschränkungen wie für die entsprechende Regel für Gele.

Alle hier abgeleiteten Gesetzmässigkeiten beruhen auf der Voraussetzung dass es möglich ist, Zustandsänderungen von Gelen und kolloiden Lösungen umkehrbar zu leiten. Mit andern Worten heisst dies, dass es sich bei diesen Systemen um stabile Gleichgewichte handelt. Bekanntlich ist diese Bedingung hier meistens weniger gut erfüllt, als bei andern Systemen, auf die man den 2. Hauptsatz angewendet hat: in welchem Umfange dies die Richtigkeit des oben entworfenen Bildes beeinträchtigt, kann man nur durch die Erfahrung prüfen.

c) Gefrierpunkt des Quellungsmittels im Gel.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung haben Freundlich und Posnjack[2]) darauf hingewiesen, dass der Dampfdruck der Gele auf derselben Weise vom Quellungsdruck abhängt, wie der Dampfdruck der Lösungen vom osmotischen Druck. Dieses analoge Verhalten lässt sich auch auf den Gefrierpunkt des Quellungsmittels erweitern.

Bekanntlich lässt sich die Flüssigkeit in dem das Gel aufgequollen ist (Quellungsmittel) durch Abkühlung des Gels zum Gefrieren bringen, indem sie sich innerhalb des Gels kristallinisch abscheidet.

Für geringe Gefrierpunktserniedrigungen (also für Quellungsgrade, die nahe zum Quellungsmaximum liegen), lässt sich die Helmholtzsche Formel anwenden:

$$A - U = T\,\frac{dA}{dT},$$

$$\left(Q_{\text{qu.}} + Q_{\text{schm.}}\right) dx = T_{\text{schm.}}\, d\pi\, \frac{d\varphi}{dx} \cdot \frac{dx}{dT}, \tag{2}$$

oder bei Additivität des Volumens:

[1]) Die adsorbierte Menge ist hier analog gleich:

$$U = \int_{v_k}^{v} (C_k - C'_L)$$

wo v das Volum ist, auf das die betreffende Menge des Kolloids gelöst ist und v_k das Volum des trockenen Kolloids ist.

[2]) Kolloidchemische Beihefte 3, 442 (1912).

$$dT = d\pi \cdot \frac{M}{S} \cdot \frac{T_{\text{schm.}}}{Q_{\text{schm.}} + Q_{\text{qu.}}}. \tag{3}$$

Für höhere Werte von π kann man diese Formel integriert anwenden, indem man die Veränderlichkeit der Quellungs- und Schmelzwärme mit der Temperatur beachtet. Da diese Integration nichts Neues aufweist, so sei diesbezüglich auf die Behandlung konzentrierter Lösungen hingewiesen.

Formel (3), sowie ihre integrierte Form gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass im Gel kristallinisch abgeschiedene Flüssigkeit aus demselben ohne Arbeit entfernbar ist, dass, mit andern Worten, das sich abscheidende Gemisch im thermodynamischen Sinne heterogen ist und sich nicht analog einer festen Lösung verhält. Wäre letzteres der Fall, so würde (3) ungültig werden, die Gefrierpunktserniedrigung wäre geringer, eventuell könnte Gefrierpunktserhöhung eintreten. Dass es feste kolloide Lösungen gibt, scheint festzustehen, ob es auch „feste Gele" im obigen Sinne gibt, kann nur der Vergleich von Formel (3) mit der Erfahrung zeigen.

d) Adsorptionsisotherme und Spannungskurve.

Vor mehrern Jahren hat Oberbeck einige Messungen über die Spannung dünner Metallschichten auf Platin gegenüber Metallsalzlösungen veröffentlicht[1]). Danach fliesst in der Kette:

Massives Metall | Metallsalzlösung | dünne Metallschicht,

der Strom stets von links nach rechts. Es zeigt das massive Metall also eine Kraft, durch die es bestrebt ist, sich auf der Oberfläche eines andern Körpers (Platin) in dünner Schicht auszubreiten. Die Erscheinung ist jener der Benetzung ganz analog, und man kann sich ihre freie Energie auf ähnliche Weise aus der Adsorptionskurve des Metalldampfes berechnet denken, wie die der Benetzung[2]).

Denkt man sich dx Mole des Metalls einmal vom massiven Metall auf das dünne hinüberdestilliert, ein zweites Mal in der obigen Kette elektrisch überführt, so erhält man mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes:

$$RT \ln \frac{p_{\text{massiv}}}{p_\vartheta} = \eta \,.\, e_\vartheta \,.\, 96400,$$

[1]) Ann. d. Phys. [3] **31**, 337 (1887).

[2]) Der hypothetische Mechanismus der Erscheinung (oberflächliche Legierung oder Oberflächenschicht) kommt hierbei nicht in Betracht.

woraus: $$p_\delta = \frac{p_{\text{massiv}}}{e^{\frac{\eta \,.\, e_\delta \,.\, 96400}{RT}}}$$ folgt.

Die Formel erscheint mir interessant, erstens weil sie die Adsorptionsisotherme der Metalldämpfe der Messung zugänglich macht, zweitens weil sie ein bequemes Mittel liefert, die Adsorptionserscheinungen an blanken Oberflächen zu studieren. In manchen Fällen wird man auch p_{massiv} experimentell bestimmen oder theoretisch berechnen können, wodurch man zu den absoluten Werten von p_δ gelangen wird.

e) Gegenseitige Verdrängung adsorbierter Stoffe.

Aus einem Gemisch zweier gelöster oder gasförmiger Stoffe können die einzelnen Bestandteile in höherem oder geringerem Grade adsorbiert werden, als wenn sie allein vorhanden wären. Je nachdem das erste oder letztere zutrifft, wird man von Verdrängung oder Fixierung des einen Stoffes durch den andern sprechen. Hat man ein Gemisch vor sich, das mit einem Adsorbens im Gleichgewicht steht, so kann man Arbeit gewinnen, indem man die Bestandteile des Gemisches verdünnt. Ist das Volumen des Gemisches v, und verdünnen wir es auf $v + dV$, und zwar erst den Bestandteil A, dann den Bestandteil B, so kann der Prozess die Arbeit:

$$A_{AB} = P_A d V_A + \left(P_B + \frac{d P_B}{d V_A} d V_A\right) d V_B$$

leisten. (Wobei P_A und P_B die osmotischen- oder Gasdrucke von A und B sind.) Wiederholen wir den Prozess in umgekehrter Reihenfolge, so ist die Arbeit:

$$A_{BA} = P_B d V_B + \left(P_A + \frac{d P_A}{d V_B} d V_B\right) d V_A.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ist:

$$A_{AB} = A_{BA},$$

also: $$\left(\frac{d P_B}{d V_A}\right)_{V_B} = \left(\frac{d P_A}{d V_B}\right)_{V_A},$$

oder in anderer Form:

$$\eta_A \left(\frac{d \eta_B}{d \eta_A}\right)_{V_B} = \eta_B \left(\frac{d \eta_A}{d \eta_B}\right)_{V_A},$$

wobei η_A und η_B die molare Konzentration des adsorbierten Gas- oder Lösungsbestandteiles ist, und V_A und V_B die (zu Ausgange gleichen) Volumina von A und B sind.

f) Über die Oberflächenspannung an der Grenze zweier Flüssigkeiten.

Denkt man sich ein horizontal gelagertes, ringförmiges Rohr und darin die Flüssigkeiten *A* und *B*, die ineinander begrenzt mischbar sind, in der in Fig. 4 angedeuteten Weise angeordnet, so dass drei Grenzflächen entstehen: je eine für jede Flüssigkeit gegen den Dampfraum und eine gemeinsame, wo sich die beiden Flüssigkeiten berühren. In einem solchen Systeme wird sich die Flüssigkeit von selbst nicht in Bewegung setzen dürfen, denn es würde die bewegende Kraft unbegrenzt Arbeit auf Kosten von Wärme leisten können.

Die drei Kräfte an den drei Grenzflächen halten sich also das Gleichgewicht. Die Steigkraft an der Grenzfläche zweier ineinander wenig mischbarer Flüssigkeiten ist mithin gleich der Differenz der Steigkraft der einzelnen Flüssigkeiten. (Verteilungsgleichgewicht wird vorausgesetzt.) Dies gilt unabhängig vom stofflichen Charakter der zur Messung verwendeten Kapillare.

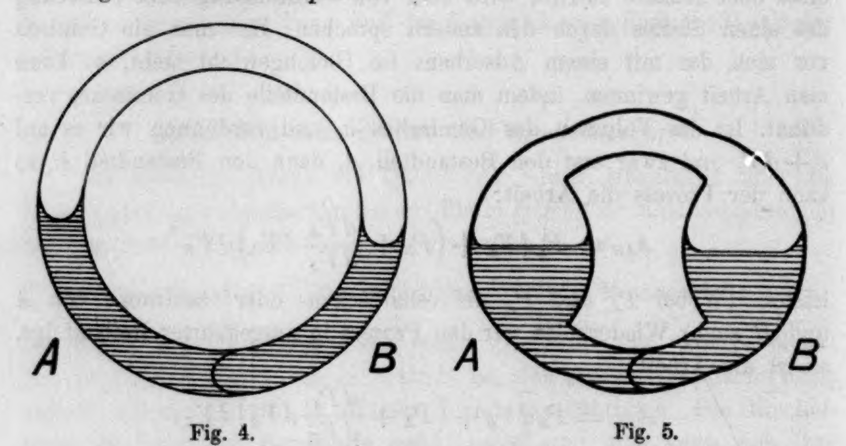


Fig. 4. Fig. 5.

Die Steigkraft in eine Kapillare vom Radius r ist gleich:

$$s = 2 r \pi \sigma \cos \alpha,$$

wo s die Steigkraft, σ die Oberflächenspannung, α der Grenzwinkel (und $\pi = 3{,}14$) ist. Es gilt mithin:

$$\sigma_{AD} \cos \alpha_{AD} - \sigma_{BD} \cos \alpha_{BD} = \sigma_{AB} \cos \alpha_{AB}. \tag{4}$$

Für gewöhnlich sind die cos α-Werte annähernd sehr nahe gleich $+1$ oder -1 zu setzen, es gilt dann annähernd:

$$\sigma_A - \sigma_B = \sigma_{AB},$$

eine Beziehung, die durch die Versuche von Antonow[1]) gut bestätigt wurde.

[1]) Journ. Chim. Phys. **5**, 372 (1907).

g) Gegenseitige Verdrängung von Flüssigkeiten an festen Oberflächen.

Denkt man sich in Fig. 4 die Steigkräfte, die an der freien Oberfläche von A und B wirken, unwirksam gemacht, z. B. durch eine entsprechende Erweiterung der Röhre, wie sie Fig. 5 zeigt, so wird die Steigkraft an der Grenzfläche, die sich zwischen A und B befindet, eine Bewegung verursachen in der Richtung, in der der Grenzwinkel sich zuspitzt, also in der Richtung von A zu B. Es ist, mit andern Worten, die Flüssigkeit A bestrebt, die Flüssigkeit B von der Wand zu verdrängen.

Nach Formel (4) ist nun die Richtung des Grenzwinkels durch das Vorzeichen der Differenz:

$$\sigma_{AD} \cos \alpha_{AD} - \sigma_{BD} \cos \alpha_{BD}$$

bestimmt. Ist $\cos \alpha_{AD}$ und $\cos \alpha_{BD}$ nahe gleich $+1$ oder -1, so vereinfacht sich diese Formel noch weiter.

Karlsruhe i. B., Technische Hochschule.

Kohäsion und Atomvolumen.

Von

P. Ludwik.

(Wien, Technische Hochschule.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 7. 14.)

Kohäsionseigenschaften und Atomvolumen fester Körper in Beziehung zu bringen, dürfte — soweit mir bekannt geworden — zuerst von Bottone (1873) versucht worden sein. Nach diesem soll nämlich die Härte (also eine mit der Kohäsion in gewisser Beziehung stehende Eigenschaft) der festen Elemente deren Atomvolumen umgekehrt proportional sein[1]), welchen Gedanken Rydberg[2]) (1900) und Benedicks[3]) (1901) wieder aufgenommen und in dieser Zeitschrift vertreten haben.

Eine schärfere Überprüfung der Bottoneschen Beziehung durch den Versuch wird dadurch erschwert, dass die verschiedensten technologischen und mineralogischen Härtebestimmungen (Eindruck-, Ritz-, Bohr-, Schleif-, Rückprallproben usw.) oft recht unterschiedliche Ergebnisse liefern, was zu einer ziemlichen Unsicherheit des Härtebegriffs geführt hat. Dies um so mehr, als auch die von Auerbach[4]) für spröde und plastische Körper ausgearbeitete sogenannte „absolute Härtemessung" auf einer irrtümlichen Auslegung und Anwendung des Hertzschen Berührungsproblems beruht, wie ich anderorts nachgewiesen habe[5]).

Aber selbst von alledem abgesehen, möchte ich ein grundsätz-

---

[1]) Bottone Sill. Journ. Dez. 1873, p. 457. Hierüber schreibt Lothar Meyer (Die modernen Theorien der Chemie, Breslau, 1883, S. 145): „Nach Bottone soll die Härte der Elemente dem Atomvolumen umgekehrt proportional sein. Seine Angaben sind indessen mit Vorsicht aufzunehmen, da seine Regel auch für das Indium zutrifft, obschon er für dasselbe das unrichtige Atomgewicht In = 74 in Rechnung stellt, und da er die ganz unrichtige Behauptung aufstellt, Calcium sei weicher als Natrium u. dgl. mehr."

[2]) J. R. Rydberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 353 (1900).

[3]) C. Benedicks, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 529 (1901).

[4]) F. Auerbach, Ann. d. Phys. [3] **43**, 61 (1891); [3] **45**, 262 (1892); [3] **58**, 357 (1896) und [4] **3**, 108 (1900).

[5]) Zeitschr. des österr. Ingenieur- und Architekten-Vereins, 1907, Nr. 11 u. 12.

liches Bedenken gegen die Bottonesche Beziehung hier aussprechen und zur Diskussion stellen: Die Willkürlichkeit der Vergleichstemperatur.

Da nämlich die innere Reibung fester Körper sich mit der Temperatur ändert und bei der Schmelztemperatur äusserst klein wird, bzw. in die Viskosität der betreffenden Schmelze übergeht, muss auch die Härte eine Temperaturfunktion sein und mit zunehmender Temperatur allmählich verschwinden. Eine Änderung der Vergleichstemperatur wird daher, nach den jeweiligen Differenzen von Schmelz- und Vergleichstemperatur, sehr verschiedene Härteänderungen bei verschiedenen Stoffen hervorrufen. Andere Vergleichstemperaturen würden sonach zum Teil auch ganz andere Härtefolgen ergeben. Warum soll aber die Härte gerade bei der doch ganz willkürlichen Vergleichstemperatur von ca. 20° verkehrt proportional dem Atomvolumen sein? Hier klafft eine empfindliche Lücke. Im folgenden möchte ich zu weitern einschlägigen Arbeiten anregen, indem ich das vorliegende Hauptproblem: Beziehung zwischen Kohäsionseigenschaften und Atomvolumen, von einem etwas andern Standpunkte aus, nämlich unter Berücksichtigung der Molekularhomologie, beleuchten möchte.

In einer kleinen Studie über „Atomwärme und Molekularhomologie“[1]) habe ich kürzlich ausgeführt, dass die spezifische Volumvergrösserung für verschiedene Elemente im allgemeinen (bei regulärer Kristallisation und ähnlicher Poissonscher Zahl) annähernd die gleiche ist, falls deren absolute Temperaturen proportional den absoluten Schmelztemperaturen geändert werden, in welchem Falle dann auch mittlerer Atomabstand, Schwingungsamplitude usw. in etwa gleichen Verhältnissen stehen. Derartige Zustände habe ich als homologe bezeichnet. In solchen homologen Molekularzuständen zeigen viele Metalle auch in mancher Beziehung analoges technologisches Verhalten. So z. B. fand ich aus Warmzerreissversuchen mit verschiedenen Metallen (*Fe, Ni, Cu, Al, Mg, Zn, Pb, Cd,* und *Sn*), dass der Einfluss der Formänderungsgeschwindigkeit auf die Grösse der innern Reibung und daher auch auf die Härte und Festigkeit zumeist um so stärker hervortritt, je näher die Versuchstemperatur der Schmelztemperatur liegt. Das erklärt auch, warum z. B. bei Zinn und Blei dieser Einfluss bereits bei Zimmertemperatur, hingegen bei Kupfer, Eisen u. a. schwerer schmelzbaren Metallen erst bei Rotglut erheblich wird. Auch gewisse Rekristallisationsvorgänge weisen auf homologe Zustände hin, indem, wie Ewing, Heyn, Rosenhain u. a. gezeigt haben, eine Ein-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 325 (1914).

formung kaltgereckter Kristallkörner bei Zinn und Blei schon bei Zimmerwärme in ähnlicher Weise erfolgt wie z. B. bei Kupfer erst bei Glühtemperatur[1]).

Schon hieraus dürfte ersichtlich sein, dass bei technologischen Eigenschaften, die eine Temperaturfunktion sind, also auch bei der Kohäsion, die Molekularhomologie zu beachten ist. Was versteht man aber eigentlich unter „Kohäsion"?

Leider herrscht derzeit hierüber noch völlige Unklarheit. Man denke nur an die Verschiedenartigkeit des Kohäsionsbegriffes z. B. bei flüssigen und bei festen Körpern. Bei erstern erreicht die indirekt aus der Oberflächenspannung gerechnete „Kohäsion" oft recht erhebliche Werte, wogegen die direkt aus Zugversuchen abgeleitete „Kohäsion" desselben Stoffes im festen Zustande nahe dem Schmelzpunkte fast verschwindet, da im allgemeinen und natürlich inbes. bei geringer innerer Reibung wegen der auftretenden Schubspannungen, eine Trennung der Massenteilchen ohne gleichzeitige Abschiebung kaum möglich sein dürfte.

Auch ist bei festen Stoffen der molekulare Zusammenhalt im Innern der Kristallkörner und zwischen den einzelnen Kristalliten häufig verschieden. Je nach der Temperatur, der mechanischen und thermischen Behandlung kann der eine oder der andere überwiegen. Inwiefern hierbei die Deformationsgeschwindigkeit von Einfluss, ist nicht bekannt. Bei kaltgereckten und irregulär kristallisierenden Metallen tritt ausserdem noch die vektorielle Natur der Kohäsionseigenschaften stark hervor.

Bei schmeidigen Stoffen[2]) wird der Bruchvorgang durch die bekannte „Einschnürung" noch verwickelter. Die dadurch gehinderte Querzusammenziehung erzeugt Spannungen normal zur Zugrichtung, die dann oft eine beträchtliche Erhöhung der Zugfestigkeit hervorbringen, trotz des gegensätzlichen Einflusses der Kerbwirkung. So trug z. B. ein um $^2/_3$ seines ursprünglichen Durchmessers d auf eine Länge d kreisbogenförmig eingedrehter Kupferstab um ca. 15% mehr als ein zylindrischer Stab von gleichem Querschnitte.

Zufolge der Einschnürung steht auch die Zugfestigkeit $Kz = \frac{P_{max.}}{fo}$,

---

[1]) J. A. Ewing and W. Rosenhain, The crystalline structure of metals, Phil. Trans. **193 A**, 353 (1899) und **195 A**, 279 (1900); E. Heyn, Handbuch der Materialienkunde f. d. Maschinenbau, 2. Teil, Hälfte A, S. 238, Jul. Springer, Berlin 1912.

[2]) Über Zähigkeit und „Schmeidigkeit", Zeitschr. f. Werkzeugmaschinen und Werkzeuge **23**, 327 (1908).

d. i. die auf den ursprünglichen Querschnitt fo bezogene Höchstbelastung $P_{max.}$ nur in losem Zusammenhange mit der oft um ein Mehrfaches höhern „effektiven Zugfestigkeit“ $\sigma_B = \frac{P_B}{f_B}$, wie ich die auf den Bruchquerschnitt f_B bezogene Bruchbelastung P_B bezeichnen möchte. Diese mittlere Höchstspannung gibt auch ein Mass für den beim Zugversuch erreichbaren Höchstwert der innern Reibung. Dass bei einschnürenden Stoffen (also z. B. bei den meisten Metallen) die Zugfestigkeit Kz und die effektive Zugfestigkeit σ_B verschiedene Stoffeigenschaften zum Ausdruck bringen, geht am einfachsten schon daraus hervor, dass man erstere (im Gegensatz zu letzterer) bestimmen kann, ohne den Stab überhaupt zu zerreissen, ohne also die Kohäsion überwinden zu müssen[1]). Während sich jedoch Kz bekanntlich sehr einfach bestimmen lässt, bietet die Ermittlung von σ_B grosse Schwierigkeiten. Denn selbst abgesehen von den durch die erwähnten verwickelten Bruchvorgänge (insbes. durch Abschiebungen und ungleichmässige Spannungsverteilung) bedingten Fehlerquellen, machen die vor Brucheintritt rasch abfallenden Belastungswerte und die störenden Nachwirkungserscheinungen[2]) die Belastungs- und Querschnittsmessungen nach Überschreitung der Höchstlast recht unsicher. Die relativ günstigsten Messungsmöglichkeiten fand ich noch bei wiederholter teilweiser Entlastung und Wiederbelastung, wobei jeweils der Querschnitt unmittelbar nach der Entlastung, und die zugehörige Belastung bei der nachfolgenden Wiederbelastung (als erreichte Höchstlast) bestimmt wurde. Je mehr sich der letzte so ermittelte Querschnitt dem Bruchquerschnitt f_B nähert, um so genauer ist die derart erhaltene effektive Zugfestigkeit σ_B.[3]) Besonders hervorheben möchte ich jedoch, dass auch der auf diese Art gefundene σ_B-Wert nur als ein grober Näherungswert aufzufassen ist, dessen theoretische Deutung erst möglich sein wird, bis die Bruchvorgänge beim Zugversuch und der inter- wie intragranulare Kohäsionsbegriff geklärt und auch die Abhängigkeit der verschiedenen Kohäsionseigenschaften vom Erstarrungsgefüge, sowie von der Gefügeänderung durch mechanische und thermische Nachbehandlung einigermassen erforscht ist. Doch scheint es immerhin wahrscheinlich,

---

[1]) Vgl. P. Ludwik, Elemente der technologischen Mechanik, Jul. Springer 1909.

[2]) Vgl. Physik. Zeitschr. **10**, 411 (1909) und Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ing., 1913, 209.

[3]) σ_B von Blei lässt sich derart nicht ermitteln, da dieses Metall (vielleicht wegen seiner im Verhältnis zur inneren Reibung hohen Kohäsion) sich beim Zugversuch zu einer Spitze auszieht, f_B also fast Null wird.

dass die effektive Zugfestigkeit (unter sonst gleichen Umständen) wesentlich von der gegenseitigen Entfernung der Atome, also vom Atomvolumen abhängt. Allerdings müsste eine Beziehung zwischen diesen Grössen auch der Molekularhomologie Rechnung tragen.

Bevor nicht einschlägige theoretische oder experimentelle Untersuchungen vorliegen, dürfte wohl die einfachste Annahme die naheliegendste sein. Daher möchte ich probeweise vorerst:

$$\sigma_B = kn\,(T_s - T) \tag{1}$$

versuchen, wobei k ein noch unbekannter Faktor, n die Atomkonzentration d. i. der Quotient aus dem spezifischen Gewichte und dem Atomgewichte (also der reziproke Wert des Atomvolumens) ist, und $T_s - T$, die Differenz aus der absoluten Schmelztemperatur T_s und der absoluten Versuchstemperatur T, die erwähnte Molekularhomologie, natürlich nur in allererster Annäherung (also auch unter Vernachlässigung event. allotropischer Umwandlungen), berücksichtigt.

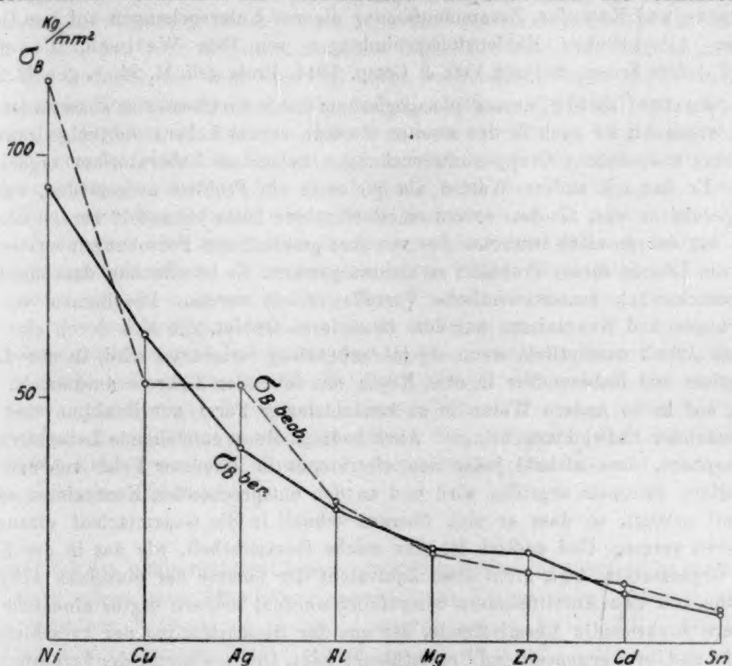
Im absoluten Nullpunkte würde dann σ_B seinen Höchstwert knT_s erreichen. Diese Grösse ist, wie anderorts gezeigt[1]), (bei regulär kristallisierenden Elementen ähnlicher Poissonscher Zahl) ungefähr proportional $\frac{c}{\alpha}\gamma$, wenn c die spezifische Wärme, α der bei gleicher (sonst beliebiger) Temperatur wie c ermittelte thermische Ausdehnungskoeffizient und γ das spezifische Gewicht ist.

Die Konstante $\frac{c}{\alpha}\gamma$ bzw. $\frac{c}{\alpha}$ scheint überhaupt eine interessante und bedeutsame Materialcharakteristik zu sein. $\frac{c}{\alpha}\gamma$ ist nämlich auch noch annähernd proportional dem Volummodul, während der von der Temperatur unabhängige Quotient $\frac{c}{\alpha}$ etwa proportional sowohl der Schmelzwärme ist, als auch jener Wärmemenge, die nötig ist, um die Gewichtseinheit homolog zu erwärmen[1]).

Element	effektive Zugfestigkeit σ_B in kg/qmm bei $T = 290°$ ber.	beob.
Sn	5·5	6—7
Cd	10	10—14
Zn	18	12—16
Mg	19	17—19
Al	27	27—30
Ag	39	50—55
Cu	63	50—55
Ni	93	105—125

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 325 (1914).

Um die Fehlergrenzen von Gleichung 1 beiläufig festzustellen, habe ich die effektive Zugfestigkeit bei Zimmerwärme von verschiedenen nahezu chemisch reinen Metallen durch Zugversuche mit bei homologen Temperaturen ($^2/_3\, T_s$) sorgfältig ausgeglühten Drähten (von zumeist 8 mm Durchm.) experimentell bestimmt. In vorstehender Tabelle sind die erhaltenen



Grenzwerte, in Fig. 1 die Mittelwerte den aus Gleichung 1 mit $k = 424$[1]) berechneten Werten von σ_B gegenübergestellt. Der Gesamtverlauf beider Kurven zeigt mit Rücksicht darauf, dass die effektiven Zugfestigkeiten vorliegender Metalle fast um das 20fache variieren, ziemlich gute Übereinstimmung, wenn auch die Einzelwerte mitunter recht erheblich abweichen.

[1]) Falls σ_B in kg/qm ausgedrückt wird.
Beim absoluten Nullpunkte würde dann:

$$\sigma_B = 424\, n\, T_s.$$

Die Ähnlichkeit mit der Gasgleichung in der Form:
p (spezif. Spannung in kg/qm) $= 424\, n\, T$ ist auffallend und daher Betrachtungen über Analogien zwischen den Gesetzen über Gasdruck, osmotischen Druck, Härte, Kohäsion usw. und somit auch eine sinngemässe Übertragung einiger Gesetze flüssiger Lösungen auf Festigkeitseigenschaften von Legierungen naheliegend. Ich behalte mir vor, hierauf gelegentlich anderorts noch zurückzukommen.

Bücherschau.

Terpene und Kampfer, Zusammenfassung eigener Untersuchungen auf dem Gebiet der Alizyklischen Kohlenstoffverbindungen von Otto Wallach. 2. Auflage. XXV + 580 Seiten. Leipzig, Veit & Comp. 1914. Preis geh. M. 24.—, geb. M. 27.—

Justus Liebig, dessen pädagogischem Genie die Chemie so ausserordentlich viel verdankt, ist auch in der zweiten Periode seines Lebens derjenige gewesen, welcher ausgedehnte Gruppenuntersuchungen in seinem Laboratorium organisiert hat. Er hat mit andern Worten als der erste ein Problem aufgegriffen, welches ausgedehnter war, als dass es von einem einzelnen hätte behandelt werden können, und hat das gesamte Interesse des von ihm geschaffenen Forschungslaboratoriums auf die Lösung dieses Problems zu richten gewusst. Es ist offenbar, dass hierdurch wissenschaftlich ausserordentliche Vorteile erzielt werden. Die Summe von Erfahrungen und Kenntnissen auf dem besonderen Gebiet, die sich durch eine derartige Arbeit namentlich, wenn sie jahrzehntelang fortgesetzt wird, in dem Laboratorium und insbesondere in dem Kopfe des leitenden Lehrers ansammelt, lässt sich auf keine andere Weise in so konzentrierter Form zur Reaktion und entsprechender Entwicklung bringen. Auch bedingt die so entstehende Laboratoriumsatmosphäre, dass alsbald jeder neu eintretende in kürzester Frist von dem allgemeinen Interesse ergriffen wird und an den entsprechenden Kenntnissen seinen Anteil erlangt, so dass er sich überaus schnell in die Gesamtarbeit einzuorganisieren vermag. Und endlich ist eine solche Gesamtarbeit, wie das in der Natur der Organisation liegt, nicht etwa äquivalent der Summe der einzelnen Arbeiten, welche von den Anteilnehmern ausgeführt werden, sondern ergibt eine sehr viel höhere funktionelle Resultierende, die aus der Gleichrichtung der verschiedenen Kräfte und ihrer gegenseitigen Unterstützung folgt. Die Gewinnung der Erfahrung, die sonst der einzelne auf einem Sondergebiet erst in monate-, zuweilen jahrelanger, scheinbar erfolgloser Vorarbeit machen muss, bevor er an die entscheidenden Untersuchungen gelangt, wird unter diesen Bedingungen dem einzelnen vielfach erspart, da er sie als fertiges Gut aus dem allgemeinen Laboratoriumswissen herübernimmt.

Aber auf dem gleichen Boden liegen dann auch die Nachteile, welche zwar nicht die Wissenschaft, wohl aber der einzelne Schüler durch eine derartige Spezialisierung des Laboratoriums erfährt. Der Kreis seiner Anschauungen, die intensiv konzentriert werden, bleibt eben wegen dieser Konzentration recht eng und die Möglichkeit, durch den Einblick in andere Forschungsgebiete, die die Studiengenossen neben ihm betreiben, seinen Gesichtskreis, fast ohne dass eine besondere Anstrengung dazu erforderlich ist, in wohltätigster Weise zu erweitern, bleibt ihm versagt. Wir haben ja auch auf andern Gebieten z. B. bei der Geschichtsforschung die Erfahrung machen müssen, dass die wissenschaftliche Ausbildung des Schülers schliesslich im umgekehrten Verhältnis zur Intensität der organisierten Arbeit stand, und dass die aus solchen Kreisen stammenden jungen Gelehrten zwar vorzüglich die besondere Arbeit zu machen verstanden, für die sie erzogen waren, sich aber ziemlich hilflos allen andern Problemen gegenüber befanden.

Diese allgemeinen Betrachtungen sind keineswegs angestellt worden, weil die zuletzt geschilderten Nachteile in dem vorliegenden Falle besonders hervorgetreten wären. Hiergegen hat den ausgezeichneten Forscher seine ursprüngliche pädagogische Begabung geschützt, die ihm die grundlegende Ausbildung seiner Schüler mit ganz besonderem Nachdruck und entsprechendem Erfolg durchführen lässt. Sondern es ist vielmehr der verführerische Charakter, der dem schweren, monumental wirkenden Bande eignet. Man darf das Buch zweifellos als klassisch bezeichnen, und zwar in dem mehrfachen Sinne, der an dieses Wort geheftet ist. Und der Gedanke, ein derartiges Ziel durch nachhaltigen Fleiss und bewusste und andauernde Konzentration der Arbeit auf ein einziges, allerdings hinreichend umfassendes Problem zu erreichen, könnte manchen verlocken, diesen sichern Weg zu wählen, der vielleicht fürchtet, bei der üblichen freien Mannigfaltigkeit des Laboratoriumsunterrichtes nicht so wissenschaftlich zur Geltung zu kommen, wie das durch eine derartige, auf einen Punkt gerichtete Arbeit möglich ist.

Aber auch hier macht sich die so wertvolle automatische Selbstregulierung der Wissenschaft geltend. Denn mit dem guten Willen ist es nicht getan, sondern es gehört eine ganz spezielle Form der wissenschaftlichen Begabung dazu, um derart, wie das hier geschehen ist, in die Tiefe zu graben und dennoch die allgemeinen Gesichtspunkte nicht aus dem Auge zu verlieren. Dieser weitere Blick macht sich insbesondere in der Sorgfalt geltend, mit welcher der Autor die modernen physikalisch-chemischen Hilfsmittel der Forschung auf sein Problem der organischen Chemie anzuwenden gewusst hat. Hierdurch sind seine Resultate über den Kreis der ursprünglischen Probleme hinausgewachsen und beanspruchen ein allgemeines Interesse. *W. O.*

Handbuch der präparativen Chemie, ein Hilfsbuch für das Arbeiten im chemischen Laboratorium, unter Mitwirkung verschiedener Fachgenossen herausgegeben von L. Vanino; 2 Bände; I. Band, Anorganischer Teil; XX + 670 Seiten, Ferd. Enke, Stuttgart 1913; Preis M. 18.—.

Während früher das chemische Kochbuch eine grosse Rolle im Laboratorium spielte, da der experimentierende Forscher genötigt war, sich fast alles Material, dessen er für seine Arbeiten bedurfte aus einigen wenigen Rohstoffen zuzubereiten, ist dank der rapiden Entwicklung der chemischen Industrie, welche in speziellen Fabriken so gut wie jedes beliebige Präparat herzustellen unternommen hat, für lange Zeit die Technik der Darstellung bestimmter Stoffe in dem Massstab des Laboratoriums fast verschwunden gewesen. Es handelte sich jetzt fast immer nur um eine ökonomische Frage, nämlich: Komme ich billiger ab, wenn ich mir aus Rohstoffen unter Anwendung von so und so viel Zeit und Material meine Ausgangsmaterialien selbst herstelle, oder wenn ich sie fertig aus der Fabrik beziehe, unmittelbar an die eigentliche wissenschaftliche Arbeit gehen kann und damit ein Semester oder so spare? Indessen wird es sich wohl gezeigt haben, dass diese finanzielle Seite der Frage nicht die einzige ist. Die Summe von praktischen Anschauungen, die man sich durch Selbstdarstellung auch wohlbekannter Stoffe erwirbt, ist für den werdenden Chemiker so wertvoll, dass sie als unentbehrlich gelten kann. Und der gewöhnliche präparative Unterricht, der unvermeidlicher Weise schon weitgehend schematisiert ist, reicht nicht aus, solche Anschauungen der erforderlichen Mannigfaltigkeit zu liefern. So wird auch die Einschaltung ge-

legentlicher präparativer Arbeiten nach einem etwas grössern Massstabe in den Laboratoriumsbetrieb als empfehlenswerte Vervollständigung des Unterrichts anzusehen sein. Der Umstand, dass das vorliegende Werk durchaus keinen didaktischen, sondern den rein praktischen Zweck der Beschreibung kurzer und bald zum Ziele führender Darstellungsmethoden enthält, dürfte dessen unterrichtstechnischen Wert kaum vermindern. *W. O.*

Die Atomionen chemischer Elemente und ihre Kanalstrahlenspektra von J. Stark, 43 Seiten, Berlin, J. Springer 1913. Preis M. 1.60.

Das vorliegende Schriftchen ist die Zusammenfassung einer Reihe von Arbeiten, welche der wohlbekannte Autor, einer der frühesten wissenschaftlichen Organisatoren des neuen Strahlungsgebietes, mit seinen Mitarbeitern in den letzten Jahren veröffentlicht hat, befreit von den Einzelheiten der experimentellen Untersuchung und zusammengestellt zu dem Zwecke, die wesentlichsten Ergebnisse dieser Arbeiten zur Anschauung zu bringen. Der Verfasser stellt selbst das Hauptergebnis dieser Forschung mit folgenden Worten dar: „Durch die zusammengestellten Tatsachen wird für den Physiker und für den Chemiker je eine wichtige Auffassung begründet. Der Physiker darf die chemischen Atome nur bei kleinen relativen Geschwindigkeiten als elastische Körper in wechselseitigen Zusammenstössen behandeln, bei grosser relativer Geschwindigkeit ist der Stoss der Atome aufeinander unelastisch (Ionisierung, Lichterregung, wechselseitige Durchquerung). Der Chemiker darf sich seine Atome nicht als eine lochfreie Verkettung unterschiedlicher Teilchen vorstellen, sondern hat sie als zwar sehr feste, aber doch weitmaschige Strukturen aufzufassen, die sich bei grosser Geschwindigkeit wechselseitig zu durchqueren vermögen, während sie bei kleiner Geschwindigkeit wie undurchdringlich sich verhalten und nur mit ihren Oberflächen in eine wechselseitige Reaktion treten.“

Zur Krise der Lichtätherhypothese, Rede, gehalten beim Antritt des Lehramts an der Reichs-Universität zu Leiden von P. Ehrenfest. 23 Seiten. Berlin, J. Springer 1913; Preis M. 0.60.

Bei Gelegenheit der neulich begonnenen Umgestaltung der Gesamtheit unserer physikalischen Anschauung einschliesslich von Raum und Zeit ist bekanntlich auch der Äther, der sich bisher jeder Identifizierung zu entziehen gewusst hatte, durch die Auffassung von Einstein und Lorentz gänzlich in Trümmer gegangen oder vielmehr in der fünften Dimension verschwunden. Natürlich konnte das nicht geschehen, ohne dass Spuren seines frühern Daseins in dem wissenschaftlichen Bewusstsein seiner Zeitgenossen nachgeblieben, und das Bedürfnis entstand, das aufgetretene Vakuum sachgemäss auszufüllen. Hieraus ergab sich eine überaus wertvolle kritische Forschung gegenüber den neugebildeten Gedanken, denn die Aussicht, den Äther wieder in die „Wirklichkeit“ zurückzuführen, wird natürlich um so besser, je mehr eine Unzulänglichkeit der ätherfreie Standpunkt sich erweisen liess. Eine derartige kritische Arbeit von erheblichen Interesse liegt in dem hiermit angezeigten Vortrag vor. Und der Berichterstatter kann dem Leser eine sehr angeregte Stunde versprechen, wenn er daran geht, diese Kritik zu studieren.

W. O.

Über den Innenkegel gespaltener Kohlenwasserstoffflammen.

Von

Nicolai Bubnoff.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 6. 14.)

I. Einleitung.

In der vor zwei Jahren publizierten Arbeit von Hiller über den Innenkegel gespaltener Flammen[1]), ein Problem, mit dem sich schon Haber und seine Mitarbeiter öfter befasst haben[2]), weist der Autor bei der Besprechung seiner Versuchsergebnisse auf einige noch aufzuklärende Tatsachen hin. So stimmen zunächst, worauf Haber schon 1910 aufmerksam gemacht hat, die Temperaturen, welche sich aus der Wassergaskonstante:

$$K = \frac{H_2O\,.\,CO}{CO_2\,.\,H_2}$$

und der Reaktionsisochore ableiten lassen, nicht mit denen überein, welche aus dem Heizwert des Verbrennungsgases und den modernen spezifischen Wärmen berechnet werden; die letztern fallen 150—200° höher aus. Hiller rechnet, um die Isochore der Reaktion:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

für die Flammentemperatur auszuwerten, mit den spezifischen Wärmen von Pier. In letzter Zeit hat Bjerrum[3]) an diesen Korrektionen angebracht. Wenn man mit den korrigierten Werten die Konstante für verschiedene Temperaturen berechnet, so erhält man etwas kleinere Werte. Die gefundenen Konstanten entsprechen, mit dieser Berechnung verglichen, höhern Temperaturen.

Die neuen Werte der Konstanten sind in der Tabelle I angeführt. Ich habe bei der Umrechnung die Pierschen Werte der spezi-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 81, 591 (1913).

[2]) Vergl. die entspr. Literatur bei Hiller, loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 101 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 513, 537 (1912).

fischen Wärme von Kohlensäure unverändert festgehalten, die von Wasserdampf aber um 5% verkleinert[1]).

Die Spalten 1 und 2 geben die Wassergaskonstanten, welche mittels der Formel

$$\left.\begin{aligned}\log K = -\frac{2206}{T} + 0{\cdot}4579 \log T + 0{\cdot}7796.10^{-3} T + 0{\cdot}0932.10^{-6} T^2 \\ + 0{\cdot}0656.10^{-10} T^3 + \begin{cases}1{\cdot}350 \\ 1{\cdot}372\end{cases}\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

bei Zugrundelegung der korrigierten spez. Wärmen, der Wärmetönung — 10100 g-Kal. und der Fixpunkte von **Hahn** oder **Engels** (K_H und K_E) berechnet werden. Wenn man statt dessen die Wärmetönung von — 10500 g-Kal.[2]) annimmt, so geht die Gleichung (3) in

$$\left.\begin{aligned}\log K = -\frac{2294}{T} + 0{\cdot}4579 \log T - 0{\cdot}7796 \cdot 10^{-3} T + 0{\cdot}0932.10^{-6} T^2 \\ + 0{\cdot}0656.10^{-10} T^3 + \begin{cases}1{\cdot}419 \\ 1{\cdot}447\end{cases}\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

über; die hiernach berechneten Zahlen sind in Spalten 3 und 4 angegeben [K_H' und K_E'].

Tabelle 1.

Wassergasgleichgewichtskonstanten.

Spezif. Wärmen	*Pier* korrigiert				*Pier*		*Henning* u. *Holborn*
Wärmetönung	10100		10500		10500		10100
Konstanten	K_H	K_E	K_H'	K_E'	K_H''	K_E''	K_H'''
1500° abs.	2·49	2·62	2·55	2·72	2·81	2·62	2·52
1600	2·85	3·00	2·97	3·16	3·29	3·06	2·92
1700	3·21	3·38	3·35	3·57	3·77	3·51	3·31
1800	3·56	3·74	3·73	3·98	4·24	3·95	3·69
1900	3·89	4·09	4·11	4·37	4·71	4·38	4·07
2000	4·21	4·43	4·46	4·75	5·17	4·80	4·45
2100	4·52	4·75	4·81	5·13	5·62	5·23	4·82
2200	4·82	5·07	5·16	5·50	6·08	5·65	—
2300	5·12	5·38	5·50	5·86	6·53	6·07	5·59
2400	5·43	5·71	5·86	6·24	7·01	6·52	—
Spalte:	1	2	3	4	5	6	7

Endlich führe ich zum Vergleich die der Tabelle von **Hiller** entnommenen Konstanten (Sp. 5, 6 und 7) an. Ein Überblick zeigt, daß die Werte der ersten Spalte in dem uns interessierenden Temperaturbereiche, 1900—2400° absolut, etwa 0·3 Einheiten kleiner ausfallen, als die nied-

[1]) Vergl. **Bjerrum**, loc. cit.

[2]) Vergl. **Hiller**, loc. cit.

rigsten Zahlen der Hillerschen Tabelle (Sp. 7). Die von Hiller experimentell bestimmten Konstanten führen auf Grund der Tabelle (Spalte 1) zu Temperaturen, die hinter der Berechnung mit Hilfe der Verbrennungswärme und spezifischen Wärme nur noch um ca. 100° zurückbleiben.

In der noch viel heisseren Kohlenoxyd-Knallgas-Flamme aber, welche von Haber und Le Rossignol untersucht wurde[1]), treten bei der Benutzung der neuen spezifischen Wärmen ganz bedeutende Differenzen auf. Die Verfasser haben nämlich aus der experimentell beob achteten Grösse

$$K_p = \frac{CO_2}{CO \cdot O_2^{1/2}}$$

auf eine Temperatur von 2600—2670° geschlossen; die kalorimetrische Temperatur bei Zugrundelegung der Langenschen spezifischen Wärmen ergab — 2780°. Wenn man aber zu den spezifischen Wärmen von Pier greift, so berechnet sich die kalorimetrische Temperatur zu 3180°, und der Unterschied gegenüber der aus der gefundenen Konstante abgeleiteten (höchstens 2700°) beträgt jetzt ca. 500°.

Allerdings sind die kalorimetrischen Temperaturen — worauf wir auch in Abschnitt 7 noch ausführlicher zu sprechen kommen werden —, als obere Grenzwerte anzusehen, hinter denen die wirklichen Temperaturen mehr oder weniger zurückbleiben können.

Die Ergebnisse der besprochenen Arbeiten beruhen sämtlich auf der Annahme, dass beim Einsaugen in eine gekühlte Silberkapillare die Gase momentan abgeschreckt und dadurch einer weitern chemischen Umsetzung entzogen werden. Die nächstliegendste Erklärung der niedrigen Werte für die gefundenen Konstanten im Vergleich zu den kalorimetrischen Temperaturen wäre also die, dass dieselben schon einem verschobenen Gleichgewicht entsprechen. Tatsächlich haben auch bei der Untersuchung der Wasserstoff-Knallgasflamme Haber und Hodsman nachgewiesen[2]), dass das abgesaugte Zwischengas einen ziemlich verschobenen Wert der Wasserdampfdissociationskonstante ergibt. Dies trifft jedoch wohl nur für sehr heisse Flammen zu, und der von Haber und Hodsman erhaltene verschobene Wert der Konstante entspricht noch immer einer Temperatur von mehr als 2200° C. Die von Hiller und in dieser Arbeit studierten Flammen besitzen tiefere Temperaturen, so dass es äusserst wahrscheinlich ist, dass die Gase beim Absaugen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 66, 181 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 373 (1909).

aus diesen Flammen so gut wie momentan auf Temperaturen kommen, bei denen sie nicht mehr reagieren können. Die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung des in den Flammen herrschenden Zustandes wird für Kohlenoxydknallgasflammen durch die Versuche von Haber und Le Rossignol nachgewiesen, durch welche die Unabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Absaugegeschwindigkeit in ziemlich weiten Grenzen festgestellt wurde[1]).

In der Arbeit von Hiller stossen wir auf eine zweite, noch ungeklärte Erscheinung.

Nach einfacher stöchiometrischer Überlegung werden die beiden Teilverhältnisse $\frac{H_2O}{CO_2}$ und $\frac{CO}{H_2}$, die bei dem Einsaugen an verschiedenen Stellen der Flamme die gleichen bleiben werden, falls die Temperatur und das Gleichgewicht in der Flamme überall konstant bleibt, stets in gleichem Sinne variieren müssen, sofern Temperatur und Gleichgewicht sich verschieben. In Wirklichkeit findet aber Hiller eine gegenläufige Änderung. Zur Erklärung spricht er die Vermutung aus, dass möglicherweise eine verschiedene Bruttozusammensetzung des Frischgases in der Spitze und am Rande des Kegels vorhanden sein könnte. Hierfür scheint auch die Tatsache zu sprechen, dass unter Umständen die Spitze des Kegels grüner, die Mantelfläche etwas blauer erscheint, woraus man schliessen kann, dass an der Spitze mehr Kohlenwasserstoff verbrennt als an der Seite.

Zur Aufklärung dieser Punkte habe ich auf Anregung von Herrn Professor Haber eine Reihe weiterer Versuche angestellt, bei denen sich neben der Bestätigung der Hillerschen Ergebnisse noch einige weitere bemerkenswerte Tatsachen ergaben.

II. Versuchsstoffe, Versuchseinrichtungen, Versuchsverfahren.

Zu den Versuchen wurden als brennbare Stoffe Benzol, Äther[2]) und Leuchtgas verwendet. Benzol und Äther wurden in der reinsten im Handel zugänglichen Form bezogen und ohne weitere Vorbehandlung benutzt. Das benutzte Leuchtgas ist nach freundlicher Auskunft des Chemikers der hiesigen Gaswerke, Herrn Dr. Geipert, durch folgende für diese Untersuchung in Betracht kommende Merkmale gekennzeichnet.

---

[1]) Die neulich publizierten Versuche von Andrews, Journ. Chem. Soc. of London 105, 444—456 (1914) können nicht als Einwand gegen diese Methode verwertet werden, weil sie bei völlig andern Bedingungen ausgeführt wurden.

[2]) Von Kahlbaum: — Benzol „zur Analyse“ und Äther „über Natrium destilliert“.

Sein unterer Heizwert (Heizwert bei Verbrennung zu dampfförmigem Wasser) beträgt 4750 g-Kal. pro Liter (760 mm Druck), bezogen auf die Temperatur von 0° sowohl des Gases als seiner Verbrennungsprodukte. Ein Liter Leuchtgas verbraucht zur vollständigen Verbrennung 1·02 Liter Sauerstoff und ergibt dabei 0·51 Liter Kohlensäure und 1·151 Wasserdampf.

Zur Verbrennung von Benzol, Äther und Leuchtgas diente Luft, die zur Bequemlichkeit meistens zuerst mit dem Kompressor unter hohem Druck in Stahlflaschen gefüllt wurde oder direkt aus der Pressluftleitung entnommen war. In einer Reihe von Versuchen wurden an Stelle der Luft Gemische von Luft und Stickstoff benutzt, die mit Hilfe des Kompressors in Stahlflaschen hergestellt waren.

Die Luft, bzw. das Luft-Stickstoffgemenge wurde mit Benzol und Äther durch Überleiten über die entsprechende Flüssigkeit carburiert. Die Mischung wurde durch Durchleiten der zu mischenden Gase durch eine lange mehrfach umgebogene Leitung bewirkt. Die Luft, bzw. das Stickstoff-Luftgemenge wurde in allen Fällen vor der Beimischung des brennbaren Gases oder Dampfes durch Überleiten über Chlorcalcium, Natronkalk und Ätzkali in langen Röhren getrocknet. Die zur Verbrennung gelangende Gasmischung war demgemäss bei Benutzung von Äther und Benzol vollständig trocken und kohlensäurefrei. Bei Benutzung von Leuchtgas, welches durch ein kurzes $CaCl_2$-Rohr ging, mögen Spuren von Wasser in der Gasmischung gewesen sein.

Zur Carburation der Luft mit Benzol oder Äther diente ein horizontal im Thermostaten gelagertes hufeisenförmiges, rundes, weites Glasrohr mit vertikaler Zu- und Abführung an den Enden des Hufeisens. Der Thermostat wurde auf 0·04 bis 0·03° konstant gehalten. Das weite, hufeisenförmige Rohr, welches 2·9 cm Weite, 20 cm Durchmesser im Bogen und 300 ccm Inhalt hatte, wurde zu $^2/_3$ mit Benzol oder Äther gefüllt. Bei Benutzung von Benzol wurde die Temperatur im Thermostaten zu 30.1°, bei Äther zu 10° (durch durchfliessendes Wasser reguliert) gewählt. Es wurde nur ein Teil der Luft durch den Carburator gesandt, ein anderer Teil wurde durch eine Nebenleitung am Carburator vorbeigeführt und mit der carburierten Luft in der langen und vielfach gebogenen Leitung zum Flammenspalter vermischt. Der Carburator erlaubte, jeweils 20 Minuten lang die Flamme zu brennen, ohne zu regulieren, und über eine Stunde zu arbeiten, ohne Benzol oder Äther nachzufüllen.

Die Gemische aus brennbarem Dampf, bzw. Gas und Luft wurden in allen Fällen im Flammenspalter verbrannt. Die Beschreibung des Flammenspalters und anderer Einzelheiten der Versuchseinrichtung kann

entbehrt werden, da sie bei Hiller[1]) zu finden ist, der sich derselben Hilfsmittel bediente. Die benutzten Dimensionen des Flammenspalters sind bei den Versuchen mitgeteilt. Übrigens machen Änderungen derselben auf das Resultat nichts aus, wie es die mit den verschiedentlichsten Spaltern angestellten Versuche bewiesen. Bemerkt sei nur, dass bei sehr hohen Spaltern (über 32 cm) sich die Gase dermassen abkühlen, dass bei blauem Innenkegel ein brennender Aussenkegel nicht mehr zu erhalten ist.

Die Probeabnahme erfolgte mittels Silberkapillaren der von Haber und Le Rossignol[2]) beschriebenen, nach der Abnahmestelle hin konisch verjüngten Form. Die Weite der Bohrung betrug bei der Kapillare C 0·13 mm, bei der Kapillare J 0·35 mm. Gegenüber früheren Verwendungen dieser Kapillaren zum Absaugen von Gasproben bestand ein Unterschied darin, dass sie stets ausser bei den drei ersten Versuchen unter einem Winkel von etwa 45° gegen die Vertikale, also schräg von oben, an die Flamme herangeführt wurden[3]). Dies geschah aus besonderer Vorsicht, damit nicht etwa an der Unterseite des Abnahmerohres entlang geglittene Anteile der Gase zur Abnahmestelle gelangten. Ausser der quantitativen Untersuchung wurden auch zahlreiche qualitative Bestimmungen in der Weise ausgeführt, dass Gasproben aus der Nachbarschaft des Innenkegels von verschiedenen Punkten abgesogen und durch Überführen über Phosphor auf Sauerstoff geprüft wurden. Als Merkmal diente die Bildung feiner Nebel, die unter den hier benutzten Verhältnissen immer dann deutlich auftraten, wenn der Sauerstoffgehalt 1/20 % betrug und bei 1/40 bis 1/50 % zweifelhaft wurden.

Die abgesogenen Gasproben wurden über Quecksilber in einem Apparate untersucht, der auf Messung bei konstantem Volumen unter veränderlichen Drucken eingerichtet war[4]). Das Messrohr von ca. 50 ccm hatte innen einen horizontalen Zapfen aus blauem Glase, welcher bis in die Achse des Rohres reichte und dort rechtwinklig nach unten umgebogen und zu einer feinen Spitze ausgezogen war, die vom oberen Ende des Messrohres 22 cm entfernt war. Der Druck, bei dem sich das Quecksilber an dieser Spitze einstellte, wurde an einem mit dem Messrohr verschmolzenen Barometer mit Glasskala, das in einen ver-

---

[1]) Vergl. Hiller, loc. cit.

[2]) Loc. cit.

[3]) Hierüber siehe A. Reis und Olga Waldbauer Zeitschr. f. physik. Chemie 85, 67 (1913).

[4]) Siehe darüber: Travers, experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 70 (1905).

glasten Luftschrank eingebaut war, abgelesen. Die Glasskala war von der Société Genevoise des Instruments de Physique geliefert und in Millimeter geteilt. Die Ablesung geschah mit blossem Auge unter Zuhilfenahme eines optischen Lineals. Ihre Genauigkeit erreichte ± 0·2 bis 0·3 mm. Das Messrohr mit der eingeschmolzenen Glasspitze befand sich in einem Wassermantel, dessen Temperatur auf 1/50° abgelesen und berücksichtigt wurde.

Im Gange der Analyse wurde zunächst die Kohlensäure mit Kali, dann der Sauerstoff bestimmt, darauf die verbleibenden Anteile von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit einer abgemessenen Menge Luft an einer glühenden Platinspirale verbrannt und die entstandene Kohlensäure, sowie der verbliebene Sauerstoff in derselben Weise ermittelt. Alle diese Bestimmungen wurden über Quecksilber und mit möglichst kleinen Mengen Reaktionsflüssigkeit ausgeführt.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs diente zuerst Phosphor in Quecksilber das mit einigen ccm Wasser benetzt war. Indessen ergab sich bei längerem Gebrauche, dass die Sauerstoffwerte zu klein ausfielen. Die oft zur Kontrolle durchgeführte Sauerstoffbestimmung der Luft lieferte nach längerem Gebrauche dieser Absorptionseinrichtung nur 20·7 oder 20·65 % statt 20·9 %. Infolgedessen wurde die Verwendung von alkalischem Pyrogallol und in einigen letzten Versuchen von Natriumhydrosulfit vorgezogen, welche bei der Luftanalyse stets richtige Werte liefert (20·88—20·94). Die Hydrosulfitlösung wurde zum Gebrauch stets frisch bereitet.

Die Analyse lieferte die Gehalte an Kohlensäure und Sauerstoff unmittelbar, der Gehalt an Kohlenoxyd wurde aus der bei der Verbrennung am glühenden Platindrahte eintretenden Kohlensäurebildung abgeleitet. Der Gehalt an Wasserstoff wurde aus der bei der Verbrennung auftretenden Kontraktion in Berücksichtigung der gleichzeitig entstehenden Kohlensäure in bekannter Weise hergeleitet. Als Kontrolle diente der Sauerstoffverbrauch bei der Verbrennung, der sich als Differenz aus dem Sauerstoffgehalte der verwendeten Luft und dem Sauerstoffreste nach der Verbrennung ergab. Der Wasserdampfgehalt der aus dem Innenkegel entsteigenden Gase wurde bei den Äther-, bzw. Benzolflammen aus dem Gehalte an Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff mit Hilfe der Annahme berechnet, dass die Prozentsumme von Kohlenoxyd und Kohlensäure zu der Prozentsumme von Wasserstoff und Wasserdampf — die Prozente dem Volumen nach genommen — sich im Falle des Äthers wie 4 : 5 und im Falle des Benzols wie 6 : 3 verhalten. Bei den Leuchtgasversuchen wurden statt dieser stöchiome-

trischen Zahlen die vorerwähnten Daten für die vollständige Verbrennung des letztern benutzt.

III. Versuche mit Benzolflammen.

Die Tabelle 2 enthält die Resultate der Analyse von Flammengasen, welche von dem Innenkegel von Benzol-Luftflammen in der oben angegebenen Weise abgesaugt wurden. Die Tabelle ist durch horizontale Striche abgeteilt; die zwischen diesen horizontalen Strichen angegebenen Zahlen beziehen sich auf Gasproben, die gleichzeitig abgesaugt wurden. Die 1. Spalte gibt die laufende Nummer des Versuches, die 2. die Höhe des Innenkegels in Millimetern, die 3. den horizontalen Abstand der Kapillare von der Mantelfläche und den vertikalen von der Brennermündung. Im Versuch 3 z. B. beträgt die Höhe der Flamme 35 mm, die Mündung der oberen Kapillare liegt 1,5 mm über der Spitze, in der Achse der Flamme, also 37 mm vom Rande des Brennerrohres. Die Bezeichnung 16 ↕ 2 ⟷ bedeutet, dass die untere Probeabnahme in einem vertikalen Abstand von 16 mm über dem Rande des Brennerrohres und in einer horizontalen Entferung von 2 mm vom Saume der Flamme erfolgt. Die Spalten 4, 5, 6 enthalten die experimentell beobachteten Grössen, und zwar gibt 4 den Gesamtdruck des Gasgemisches vor der Analyse, abzüglich des Wasserdampfdruckes, 5 die Summe von Kohlenoxyd und Wasserstoff, die durch die Verbrennung ermittelt wurde. Die Spalte 6 gibt dieselbe Summe an, wie sie aus dem zur Verbrennung von CO und H_2 verbrauchten Sauerstoff berechnet wird. Der Vergleich 5 und 6 erlaubt einen Schluss auf die Genauigkeit der Analysenmethode. Die Zahlen müssten identisch sein, falls die Flammengase keinen freien Sauerstoff und keine anderen verbrennbaren Bestandteile enthalten. Die Spalten 7—10 enthalten die gasanalytisch bestimmten Mengen von Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff[Anm.]), die eingeklammerten Werte in Spalte 8 bedeuten, dass der Sauerstoff nicht direkt bestimmt wurde, sondern aus der Differenz der Zahlen 5 und 6 berechnet wurde. Der Wasserdampfgehalt in Spalte 11 wurde aus der

Anmerkung: die im mm Quecksilber angegebenen Zahlen der Spalten 4, 5 und 6 erlauben, die Richtigkeit der angeführten Volumprozente zu kontrollieren.

So ist, z. B. im Versuche 4 oben, die Summe $CO + H_2$ feucht

$$7{\cdot}47 + 1{\cdot}33 = 8{\cdot}80\,\%.$$

$\frac{8{\cdot}80}{(100 - 8{\cdot}12)} \cdot 100 = 9{\cdot}58\,\%$ ist dieselbe Summe auf 100 Teile des trocknen Gemenges umgerechnet, und es ist weiter

$\frac{634{\cdot}5 \cdot 9.58}{100} = 60{\cdot}8$, was mit der in Spalte 5 angegebenen Zahl übereinstimmt.

Tabelle 2.

Flammenspalter ca. 4 cm weit, 24 cm hoch, Mündung auf 3 cm verengt. Brennerrohr aus Porzellan: 9 mm lichte Weite.
Abnahme: oben mit *C* Kapillare, unten mit *J*, in den ersten drei Versuchen in horizontaler Lage.
Einsaugezeit: 200 ccm in 4—5 Minuten.

Stundenkonsum: i. Versuchen 1, 2, 3, 4 ca. 900–1000 l., in 5 u. 6 780 l.
Der Kegel brannte:
1. Versuch ausgesprochen grün } Aussenkegel gut ausgebildet.
2., 3. u. 4. Versuch grün } Aussenkegel gut ausgebildet.
5. u. 6. Versuch blaugrün; Aussenkegel deutlich schwebend.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Versuch	Höhe des Kegels in mm	Abnahmestelle	P in mm Hg	beob. $CO+H_2$ in mm Hg	a. O_2 ber. $CO+H_2$ in mm Hg	CO_2 in %	O_2 in %	CO in %	H_2 in %	H_2O in %	N_2 in %	O_2 ber.	O_2 gef.	K	$\frac{C_6H_6}{N_2}$
1	38—39	Oben; Achse 1·5	586·3	75·7	74·2	9·89		9·92	1·93	7·96	70·14	18·83	18·59	4·12	4·70
2	42	Oben; Achse 2	503·1	59·8	60·8	10·12		9·24	1·68	8.00	70·94	18·74	18·78	4·34	4·56
		16 ↕; 1·5 ←→	{602·9	61·9	61·1	10·78		8·01	1·43	7·94	71·75	18·76	19·00	4·12	4·37}
			{601·8	62·0	62·4	10·81		7·99	1·49	7·90	71·65	18·76	18·99	3·92	4·37}
3	35	Oben; Achse 1·5	{585·3	67·0	66·8	10·55		8·79	1·74	7·92	70·98	18·91	18·82	3·79	4·54}
			{613·4	69·3	68·4	10·51		8·77	1·61	8·02	71·08	18·90	18·83	4·13	4·52}
		16 ↕, 2 ←→	{594·8	54·5	52·0	11·44	[0·2]	7·18	1·23	8·08	71·84	19·27	19·02	4·12	4·31}
			{589·4	53·2	50·8	11·34	[0·2]	7·13	1·16	8·06	72·07	19·13	19·10	4·36	4·26}
4	32	Oben; Achse 3	{634·5	60·8	62·2	11·44		7·47	1·33	8·12	71·65	19·23	18·98	3·98	4·40}
			{612·8	58·0	57·8	11·47		7·40	1·28	8·15	71·74	19·24	19·01	4·09	4·39}
		16 ↕; 2 ←→	{593·2	46·9	44·0	12·03	[0·217]	6·23	1·05	8·06	72·37	19·39	19·19	3·95	4·20}
			{624·1	49·3	missglückt	12·02		6·19	1·07	8·03	72·70	19·12	19·27	3·84	4·18}
5	22	Oben; Achse 3·5	616·2	47·7	47·8	12·31		6·06	1·03	8·13	72·40	19·40	19·20	3·83	4·22
		8 ↕; 1·5 ←→	{604·1	42·6	34·8	12·23	[0·59]	5·61	0·88	8·04	72·65	19·64	19·26	4·18	4·09}
			{611·5	42·9	43·4	12·22	0·56	5·60	0·85	8·05	72·72	19·60	19·28	4·20	4·09}
6	21	Oben; Achse 3·5	{624·5	50·8	49·8	12·14		6·42	1·04	8·22	72·20	19·46	19·13	4·16	4·29}
			{625·4	50·7	50·8	12·12		6·35	1·08	8·14	72·31	19·36	19·16	3·94	4·26}
		2·5 ↕; 2 ←→	620·9	39·1	39·0	12·57	0·46	5·07	0·72	8·08	73·17	19·60	19·41	4·49	4·02
Theoretisches Rauchgas bei vollständiger Verbrennung						16·10		00	00	8·05	75·85				3·54

oben angeführten stöchiometrischen Überlegung gewonnen. Der Stickstoff schliesslich in Spalte 12 ergänzt die Prozentsummen der gefundenen Gasbestandteile zu hundert.

In Spalte 13 „O_2 berechnet“ ist der Gesamtsauerstoffgehalt aller Verbrennungsgase durch entsprechende Addition von 7, 8, 9, 11 berechnet, während 14 „O_2 gefunden“ aus dem Stickstoffgehalt berechnet wurde, unter der Annahme, dass die Luft aus 20·95 Sauerstoff und 79·05 Stickstoff besteht.

Spalte 15 gibt die Konstante der Wassergasreaktion wieder:

$$K = \frac{C_{H_2O} \cdot C_{CO}}{C_{CO_2} \cdot C_{H_2}}$$

berechnet aus den Spalten 7, 9, 10 und 11 und schliesslich gibt Spalte 16 das Verhältnis:

$$100\,\frac{(CO_2 + CO)}{6} : N_2 = \frac{C_6H_6}{N_2} \cdot 100,$$

welches uns die Gesamtzusammensetzung des Frischgases angibt.

Aus der Tabelle 2 entnimmt man zunächst die experimentelle Bestätigung der schon von Hiller gemachten Annahme, dass die aus dem Raume zwischen beiden Kegeln gezogenen Proben eine vom Ort der Probenahme abhängige Zusammensetzung besitzen. Wie die Spalte 16 zeigt, ist das Verhältnis Benzol zu Stickstoff in allen Proben, die über der Spitze entnommen sind, etwa 4—5 % grösser als in den Proben, die gleichzeitig von der Seitenfläche der Flamme her abgesaugt wurden. Eine Erklärung für diese befremdliche Tatsache könnte man zunächst darin suchen, dass die gefundene Menge $CO + CO_2$ nicht genau der Menge des Benzols im Frischgas entspricht, sondern dass ein Teil des Benzols bei unserer Arbeitsweise dem Nachweis entgangen ist. Einerseits könnte unmittelbar an der Brenneröffnung etwas Frischgas in den Zwischenraum zwischen Flamme und Zylinder entschlüpfen, ohne die Explosionszone zu passieren, besonders da der brennende Kegel nicht ganz auf der Mündung aufsitzt. Befänden sich aber in den Verbrennungsgasen merkbare Spuren von Frischgas, so müsste man die Anwesenheit von Benzol analytisch nachweisen können. Dies gelang jedoch nicht, und zwar weder durch Abkühlung einer reichlichen Menge von Verbrennungsgasen (20—25 Liter), die dicht über der Basis des Kegels und in geringer Entfernung von der Mantelfläche abgesaugt und durch ein auf minus 80° gekühltes und gewognes U-Rohr geleitet wurden, noch nach der Methode von Harbeck und Lunge[1]). Bei diesen Versuchen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, 41 (1898).

Tabelle 2a.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Versuch	Kalorimetrische Temperatur t^0	T abs.	O_2 gef. in mm Hg	K gef.	K_1 ber.	O_2 in % gef.	O_2 aus K_1 ber. %	T' ber. aus K gef. u. Kurve 1	$T'-T$
2 Oben	2061	2334			70		0·025		
Unten 2ter	2080	2353			62		0·048		
3 Oben 2ter	2075	2348			63		0·036		
Unten 2ter	2107	2380	1·2	35·5	51	0·2	0·097	2445	+ 65
4 Oben 2ter	2131	2404			43		0·13		
Unten 1ter	2136	2409	1·5	41·4	42	0·22	0·21	2410	+ 1
5 Oben	2155	2428			38		0·29		
Unten 2ter	2136	2409	3·8	28·6	42	0·58	0·27	2480	+ 71
6 Oben 2ter	2150	2423			39		0·24		
Unten	2147	2420	3·1	36·5	40	0·46	0·38	2435	+ 15

wurden 12 Liter des Gases durch ein Schwefelsäure und Salpetersäure enthaltendes Kugelrohr geleitet, ohne dass nachher Spuren eines nitrierten Benzols nachgewiesen wurden. Die grosse Empfindlichkeit dieser Reaktion wurde übrigens durch folgenden Versuch bewiesen: etwa 12 Liter Luft wurden bei — 22° über Benzol geleitet und ebenfalls nach Harbeck und Lunge untersucht; hierbei wurden ganz deutliche, und zwar wägbare Mengen von Dinitrobenzol nachgewiesen. Da der Dampfdruck des Benzols bei — 22° etwa 4 mm beträgt[1]), so beträgt der Benzolgehalt der Luft bei diesem Versuch keinesfalls mehr als 0·5 %, wahrscheinlich wegen unvollständiger Sättigung weniger. Ein etwaiger Benzolgehalt des Frischgases ist daher sicher von kleinerer Grössenordnung, als diese Zahl; 0·1 % Benzol wären nicht übersehen worden. Mithin kann ein etwaiges Entweichen von unverbrannten Benzolmengen die grossen Differenzen der Spalte 16 nicht erklären. Eine zweite Möglichkeit zu ihrer Erklärung besteht darin, dass das Benzol zwar nicht als solches erhalten bleibt, aber teerige Produkte bildet, welche bei hohen Temperaturen dampfförmig bleiben, sich jedoch bei der Abkühlung kondensieren und daher nicht in das zu analysierende Gasgemisch eingehen. Auch dieser Ausweg scheint jedoch nach unsern Versuchen ausgeschlossen, denn es gelang nicht durch Einbringen von gekühlten Flächen in den Flammenraum auch nur einigermassen erhebliche Mengen von kondensierten, teerigen Produkten zu erhalten. Demnach scheint es uns vorläufig unmöglich, die Beobachtung auf chemische Eigentümlichkeiten der Verbrennung zurückzuführen. Eine einfache Deutung bestände darin, dass von der Ansatzstelle des Aussenkegels am obern

[1]) J. T. Barker, Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 250 (1910).

Zylinderrand Luft in den Zwischengasraum hinabwirbelte und eine örtliche Vermehrung des Verbrennungsvorgangs und des Stickstoffs herbeiführte. Indessen wird diese Möglichkeit durch die Versuche Seite 658 ausgeschlossen. Offen bliebe höchstens die Möglichkeit, dass nicht Luft, wohl aber etwas Verbrennungsgas des Aussenkegels ohne erheblichen Luftüberschuss am Rande des Flammenspalters nach abwärts wirbelt. Für das Resultat der im folgenden beschriebenen Versuche wäre das ohne Wichtigkeit.

Als zweites wichtiges Ergebnis entnimmt man der Tabelle 2, dass am untern Rande des Kegels Sauerstoff auftritt, welcher an der Spitze fehlt (Spalte 8). Diese Erscheinung bedarf einer ausführlichen Erörterung. Zunächst ist es klar, dass wenn dieser Sauerstoff sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Wassergase befindet, die Temperatur von der Kegelspitze nach dem Brennrande zunehmen müsste; ganz unten müsste sie am höchsten sein. Diese Vorstellung ist nicht nur unwahrscheinlich, sie widerspricht auch, wie man sehen wird, den weitern Ergebnissen. Um dies einzusehen, muss man zunächst die Frage erörtern, welche Sauerstoffmengen der Dissoziation der Kohlensäure und des Wasserdampfes in der Flamme entstammen können, bzw. welche Temperaturen man in der Flamme annehmen müsste, um die gefundenen Sauerstoffmengen thermodynamisch zu erklären. Nun kann man bekanntlich eine obere Grenze für die Temperatur jeder Flamme berechnen, aus der Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte, ihren spezifischen Wärmen und den Verbrennungswärmen. Die spezifischen Wärmen der für uns wichtigen Gase sind neuerdings von Pier bestimmt worden, dessen Werte später von Bjerrum[1]) etwas korrigiert wurden. Doch haben wir für die folgenden Berechnungen die ursprünglichen Angaben von Pier benutzt, weil für unsere Zwecke der Einfluss der Korrektion unerheblich wird[Anm.]). Für die mittlere spezifische Wärme c_p zwischen o und t-Grad für Wasserdampf und Kohlensäure habe ich die Polynome[2]) in lineare Gleichungen umgeformt, welche die spezifische Wärme in dem für uns wichtigen Bereich von 1900—2200° richtig wiedergeben, nämlich

---

[1]) Bjerrum, loc. cit.

Anmerkung: so berechnet sich die kalorimetrische Temperatur bei der vollständigen Verbrennung meines Leuchtgases mit den spezifischen Wärmen von Pier zu 2198°, mit den korrigierten Werten zu 2215°. Bei den Äther- und Benzolflammen wird diese Umrechnung noch weniger ausmachen, da der Wasserdampfgehalt im Zwischengase bei den letztern bedeutend kleiner ist; die Korrektion bezieht sich nämlich nur auf die spezifische Wärme von Wasserdampf.

[2]) Vgl. Hiller, loc. cit., S. 598, I.

I.

$$C_{p_m CO_2} = 10{\cdot}99 + 0{\cdot}0007\,t$$
$$C_{p_m H_2O} = 4{\cdot}85 + 0{\cdot}0029\,t$$

Für die Verbrennungswärme Q_p von Benzol zu CO_2 und H_2O-Dampf habe ich 757 000 g-Kal. pro Mol angenommen. Diese Zahl folgt aus dem Mittelwerte der Bestimmungen von Richards und Jesse[1]) 789000 und Stohmann[2]) 788000 g-Kal. abzüglich der Verdampfungswärme von drei Mol Wasser (10477 g-Kal. pro Mol).

Ein Beispiel der Berechnung der obern Temperaturgrenze, die man als kalorimetrische Temperatur bezeichnet, wird in der Anmerkung gegeben. Wenn man die Unsicherheiten aller in die Berechnung eingehenden Zahlen in Erwägung zieht, so wird man der kalorimetrischen Temperatur, sofern systematische Fehler nicht in Betracht gezogen werden, eine Genauigkeit von 1—2 % zusprechen können.

Um die analytisch gefundenen Sauerstoffmengen mit den Flammen-

---

[1]) Amer. Chem. Journal 32, 286 (1910).
[2]) Landolt und Börnstein, Tabellen (1912).

Anmerkung: Berechnung d. kalorim. Temperatur aus dem 5. obern Versuche. Die verbrannte Menge Benzol, welche 1 Mol des Zwischengases ergibt:

$$\frac{12{\cdot}31 + 6{\cdot}06}{6 \cdot 100} = 0{\cdot}03061 \text{ Mol.}$$

Die ganze disponible Wärme: 0·03061 · 757000 = 23170 g-Kal.
Im Zwischengase waren: 0·0606 Mol CO und 0·0103 Mol H_2.
Folglich ist die nicht entwickelte Wärme:

$$\begin{aligned} 0{\cdot}0606 \cdot 68000 &= 4121 \\ 0{\cdot}0103 \cdot 58200 &= 599 \\ \hline & 4720 \text{ g-Kal.} \end{aligned}$$

Die in Wirklichkeit entwickelte Wärme: 23170 — 4720 = 18450 g-Kal.
Das zu erwärmende Mol Zwischengas besteht aus 0·123 Mol CO_2, 0·0813 Mol H_2O und 0·7949 Mol perm. Gase.
Die spezifische Wärme von einem Mol des Zwischengases berechnet sich zu:

$$\begin{aligned} 0{\cdot}123\ (10{\cdot}99 + 0{\cdot}0007\,t) &= 1{\cdot}351 + 0{\cdot}000861\,t \\ 0{\cdot}0813\ (4{\cdot}85 + 0{\cdot}0029\,t) &= 0{\cdot}3944 + 0{\cdot}0002358\,t \\ 0{\cdot}7949\ (6{\cdot}8 + 0{\cdot}00045\,t) &= 5{\cdot}407 + 0{\cdot}000358\,t \\ \hline \text{spez. W. von 1 Mol Zwischengas} &= 7{\cdot}1524 + 0{\cdot}0006799\,t \end{aligned}$$

Die entwickelte Wärmemenge gibt damit:

$$18450 = t\ (7{\cdot}1524 + 0{\cdot}0006799\,t),$$

woraus: $t^0 = 2135^0$ wird, und da die Gase nicht von 0°, sondern von ca. 20° erwärmt werden, haben wir schliesslich für die Temperatur der Flamme

$$\left.\begin{aligned} t^0 &= 2155^0 \\ T &= 2428^0 \text{ abs.} \end{aligned}\right\}$$

temperaturen in Verbindung setzen zu können, muss man ferner die Dissociation der Kohlensäure kennen und dazu die Reaktionsisochore über das fragliche Temperaturgebiet integrieren. Für das Gleichgewicht der Reaktion:

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows CO_2$$

berechnet sich mit Hilfe der Reaktionswärme von 68000 Kalorien[1]) bei Zimmertemperatur und den spezifischen Wärmen von Pier die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned}\log K_p = \log \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = \frac{14763}{T} - 1{\cdot}642 \log T + 0{\cdot}0007557 \cdot T \\ - 0{\cdot}116 . 10^{-6} T^2 + 0{\cdot}073 . 10^{-10} T^3 + J\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

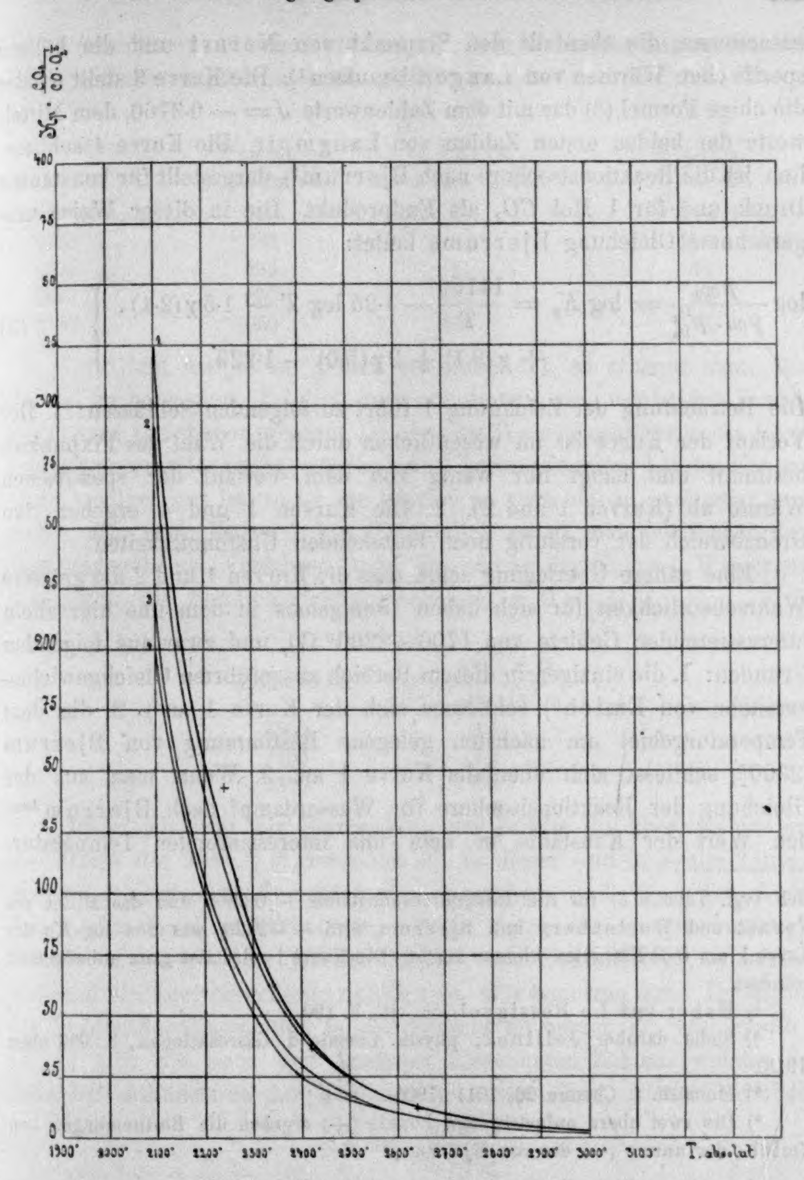
Diese Grösse hängt in für uns erheblichem Masse von dem Zahlenwerte der thermodynamisch unbestimmten Konstante J ab. Ihre Berechnung aus den in der Literatur vorliegenden Angaben über die Kohlensäuredissociation führt zu Unstimmigkeiten, wie man aus Tabelle 3 ersieht:

Tabelle 3.

Beobachter	Arbeitsmethode	Temp. abs.	beob. Dissoc. in % d. ges. CO_2	Aus der Formel (3) ber. Integr. Konst.
Löwenstein (1906)	modif. *Victor Meyer*sches Verfahren	1823	0·4	— 0·0328
Langmuir (1906)	erhitzter Katalysator	1395	0·0142	— 0·344
		1498	0·047	— 0·408
		1565	0·064	— 0·162
Nernst und *Wartenberg* (1906)	Durchströmung	1478	0·029	— 0·213
N. Bjerrum (1912)	Explosion	2640	21·0	— 0·2035
		2879	51·7	— 0·5214
		2900	49·2	— 0·4330

Wenn man von dem aus der Reihe herausfallenden Versuche von Löwenstein absieht, schwankt die Konstante J und folglich auch der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten um etwas über 0·3 Einheiten. Man kann daher wohl zunächst noch keine genauen Werte für die Dissociation der Kohlensäure angeben, sondern zunächst nur ihre untere und obere Grenze feststellen. Um dies zu erläutern, habe ich in der Figur den Verlauf verschiedener Dissociationskurven aufgetragen. Die Kurve 1 ist berechnet mit dem Werte $J = 0{\cdot}2083$, dem Mittelwerte aus

[1]) Mittelwert aus den Bestimmungen von Berthelot und Thomsen bei konstantem Druck.



den Angaben von **Nernst** und von **Wartenberg**[Anm.]) und **Bjerrum**. Die Kurve 2 ist einer ältern Tabelle von **Haber** und **Le Rossignol**

Anmerkung: Wenn man anstatt des Dissociationsgrades $x = 0.029\,\%$ von **Nernst** und **Wartenberg** (aus der Tabelle von **Jellinek**) den von **Bjerrum** aus diesen Versuchen hergeleiteten Mittelwert $x = 0.0325\,\%$ gebraucht, so berechnet

entnommen, die ebenfalls den Fixpunkt von Nernst und die höhern spezifischen Wärmen von Langen benutzen[1]). Die Kurve 3 stellt wieder die obige Formel (3) dar mit dem Zahlenwerte $J = -0{\cdot}3760$, dem Mittelwerte der beiden ersten Zahlen von Langmuir. Die Kurve 4 schliesslich ist die Reaktionsisochore nach Bjerrum[2]), dargestellt für konstanten Druck und für 1 Mol CO_2 als Endprodukt. Die in dieser Weise umgerechnete Gleichung Bjerrums lautet:

$$\left.\begin{aligned}\log \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = \log K_p = \frac{14750}{T} - 1{\cdot}25 \log T - 1{\cdot}5\,\chi(2{\cdot}4)\\ + \chi(8{\cdot}1) + 2\chi(5{\cdot}0) - 1{\cdot}229\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Die Betrachtung der Zeichnung 1 führt zu folgenden Schlüssen: 1. Der Verlauf der Kurve ist im wesentlichen durch die Wahl des Fixpunktes bestimmt und hängt nur wenig von dem Verlauf der spezifischen Wärme ab (Kurven 1 und 2). 2. Die Kurven 1 und 4 ergeben den Grenzbereich der vorläufig noch bestehenden Unstimmigkeiten.

Eine nähere Überlegung zeigt, dass die Kurven 1 und 2 die grössere Wahrscheinlichkeit für sich haben (wenigstens in dem uns hier allein interessierenden Gebiete von 1700—2200° C.), und zwar aus folgenden Gründen: 1. die einzigen in diesem Bereich ausgeführten Gleichgewichtsversuche von Emich[3]) schliessen sich der Kurve 1 an[4]). 2. die dem Temperaturgebiet am nächsten gelegene Bestimmung von Bjerrum (2300°) schliesst sich ebenfalls Kurve 1 an. 3. Wenn man aus der Gleichung der Reaktionsisochore für Wasserdampf nach Bjerrum[Anm.] den Wert der Konstante in dem uns interessierenden Temperatur-

---

sich (vgl. Tabelle 3) für die Integrationskonstante — 0·2805 und das Mittel aus Nernst und Wartenberg und Bjerrum wird — 0·2420, was den log Kp der Kurve 1 um 0·03 Einheiten kleiner macht. Die Kurve 1 wird also ganz unbedeutend geändert.

[1]) Haber und Le Rossignol loc. cit., S. 190.

[2]) Siehe darüber Jellinek, physik. Chemie d. Gasreaktionen, S. 696 oben (1913).

[3]) Monatsh. f. Chemie 26, 1011 (1905).

[4]) Die zwei obern aufgetragenen Punkte (+) ergeben die Bestimmungen von Emich, der untere (—) die von Bjerrum.

Anmerkung: Diese Gleichung umgerechnet für K_p und für die benutzte Schreibweise lautet jetzt:

$$\left.\begin{aligned}\log K_p = \log \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} . p_{O_2}^{1/2}} = \frac{12440}{T} - 1{\cdot}25 \log T - \chi(2) - {}^1/_2\,\chi(2{\cdot}4) + \chi(3{\cdot}6)\\ + 2\chi(1{\cdot}3) + {}^1/_3\left(\frac{T}{4540}\right)^4 + 1{\cdot}318.\end{aligned}\right\}$$

gebiet berechnet und sein Verhältnis zu dem Werte der entsprechenden Kohlensäurekonstante bildet, so erhält man:

II.

T	$K_{\text{für } H_2O}$ nach *Bjerrum*	$K_{\text{für } CO_2}$ aus Kurve 4, Fig. 1	$K_{\frac{H_2O \cdot CO}{CO_2 \cdot H_2}}$
2500 abs.	160	11	14·6
2400 „	263	24	11·0
2300 „	455	51	8·9
2200 „	850	100	8·5
2155 „	1050	150	7·0

Vergleicht man diese Zahlen mit Tabelle 1, so erkennt man, dass sie viel zu hoch sind. Folglich muss mindestens eine der beiden Kurven Bjerrums verschoben werden. Da aber die Wasserdampfkurve die Beobachtungen gut wiedergibt, während die Übereinstimmung bei der Kohlensäure weniger gut ist, so ist die letztere zu verschieben, und zwar nach rechts, also nach Kurve 1 hin. Tatsächlich erhält man auch nach dem oben angegebenen Verfahren unter Benutzung der Kurve 1 Wassergaskonstanten, die ziemlich richtig erscheinen, z. B.:

III.

Grad absolut	$K = \frac{CO \cdot H_2O}{H_2 \cdot CO_2}$
2500	6·4
2400	5·9
2300	5·3

Gehen wir jetzt zur Betrachtung der Tabelle 2a über, welche aus den Daten der Tabelle 2 gewonnen ist. In dieser sind in Spalte 2 und 3 die kalorimetrischen Temperaturen angegeben und in Spalte 4 die Sauerstoffmengen in Millimetern, wie sie durch die Analyse direkt geliefert wurden[1]). Diese Zahlen dürften, wie Kontrollversuche zeigten, wohl auf Millimeterbruchteile richtig sein. Wir benutzen diese Daten, um die Kohlensäuredissociation in der Flamme zu berechnen. Die Spalte 5 [$K_{\text{gef.}}$] gibt die nach den Analysen berechneten Zahlen, welche der Dissociationskonstante der Kohlensäure entsprechen, wieder, nämlich:

$$K = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}}.$$

In Spalte 6 [K_1] sind zum Vergleich diejenigen Werte der Konstante aufgenommen, welche sich aus den kalorimetrischen Temperaturen nach Kurve 1 berechnen lassen. Die Spalten 7 und 8 enthalten die prozen-

[1]) Sie beziehen sich folglich auf das trockene Gasgemenge (P., Spalte 4 der Tabelle 2).

tischen Mengen des Sauerstoffes im Rauchgas, wie sie sich einerseits aus Spalte 4 (Analyse), andererseits aus den Dissociationskonstanten von Spalte 6 berechnen lassen. Schliesslich ist in Spalte 9 noch die Temperatur T' angegeben, welche nach Kurve 1 der gefundenen Konstante von Spalte 5 entspricht. Die letzte Spalte gibt die Differenz der beiden Temperaturen $T' - T$. (Vgl. Tabelle 2a, S. 651.)

Aus der Tabelle 2a ersieht man, dass von einem Anstieg der Temperaturen nach dem Brennerrande zu nicht die Rede sein kann. Weiter sieht man, dass die Berechnung der Temperatur aus der Kohlensäurespaltung zu einem noch etwas höhern Werte führt als die Berechnung aus der Verbrennungswärme und den spezifischen Wärmen, wenn man sie auf die unten abgenommenen Gasproben anwendet. Wendet man sie aber auf die Gase an der Kegelspitze an, so folgt das Umgekehrte, weil an der Spitze der Flamme keine messbare Spur von Sauerstoff nachweisbar ist (vgl. Spalte 5 und 6 von Tabelle 2) obwohl der Sauerstoffgehalt bei der kalorimetrischen Temperatur gut nachgewiesen werden könnte. Die Sauerstoffprüfung (vgl. Tabelle 1) zeigt also ebenso wie die Wassergaskonstante, dass der Wert der kalorimetrischen Temperatur an der Spitze des Innenkegels zu hoch ist. An der Basis des Kegels liegen die Verhältnisse hinsichtlich des Sauerstoffs danach folgendermassen: Würde der dort auftretende Sauerstoff im Gleichgewicht sein, so könnte man nicht mehr verstehen, warum nicht auch an der Flammenspitze Sauerstoff analytisch gefunden wird. Der Sauerstoff an der Flammenbasis ist also nicht im Gleichgewicht, sondern überschreitet dasselbe. Eine Verschiebung der Kurve 1 nach links ändert an diesem Schlusse nichts.

Um das Auftreten des freien Sauerstoffes in der unmittelbaren Umgebung der Flamme noch direkt nachzuweisen, habe ich eine Reihe von Versuchen nach der im experimentellen Teil angegebenen qualitativen Methode ausgeführt. Die in der Phosphorpipette auftretenden Nebel waren gut sichtbar, sobald der Sauerstoffgehalt des Gases grösser als $^1/_{20}\,\%$ war. Es wurde an den verschiedensten Stellen innerhalb der Aureole, aber ausserhalb des Kegels, Gas abgesaugt und in die Phosphorpipette geleitet. In der Nähe des untern Teiles des Kegelmantels wurde bei allen Flammen, auch bei den mit relativ wenig Luft gespeisten, freier Sauerstoff gefunden. Je grösser der Luftgehalt des Frischgases war, um so höher stieg die Stelle herauf, bei welcher der Sauerstoff noch nachgewiesen wurde. Jedenfalls scheint das Auftreten des Sauerstoffes auf die Aureole selbst beschränkt zu sein; ausserhalb derselben konnte bei dieser Prüfungsmethode keine Nebelbildung be-

obachtet werden. Übrigens möge ausdrücklich betont werden, dass der gefundene Sauerstoff dem Kegel selbst entstammt und nicht durch irgendwelche methodischen Fehler aus dem unverbrannten Gase herausgesaugt wird. Ein Hineinfallen von kalter Aussenluft ist nicht anzunehmen, da der Sauerstoff um so besser nachzuweisen ist, je mehr man mit der Absaugekapillare an den Kegelmantel herankommt, und weil der Nachweis von Form und Länge des Flammenspalters unabhängig ist, und weil er ferner immer versagt, wenn man dicht an den Seitenwänden des Flammenspalters abnimmt. Dass er nicht aus dem Frischgas stammt, wird dadurch gewährleistet, dass niemals ein Ansaugen des Kegelmantels selbst beobachtet wird, ausser wenn man mit der Kapillare näher als 1 mm an den Mantel herankommt und sehr stark saugt, was bei allen meinen Versuchen nicht der Fall war.

Dass der Sauerstoffgehalt der Flamme bei grösserem Luftgehalt noch wesentlich grösser werden kann als in den Versuchen von Tabelle 2, geht aus der folgenden kleinen Tabelle 4 hervor. Wie man sieht, tritt bei blau brennendem Innenkegel auch an der Spitze Sauerstoff auf, aber in geringerem Masse als am unteren Ende des Kegels.

Tabelle 4.

Versuch	Höhe d. Kegels in mm	Abnahme-Stelle	p trocken in mm Hg	CO_2 in mm Hg	O_2 in mm Hg	CO_2 in %	O_2 in %	Bemerkungen
7	22	Oben; Achse 3	730	75·2	0·0	10·30	0·0	Innenkegel grün; Aussenkegel gut ausgebildet.
		6 $\updownarrow$; 1·5 $\longleftrightarrow$	710	83·4	1·2	11·75	0·17	
9	20	Oben; Achse 3–4	752	111·9	3·9	14·87	0·52	Innenkegel blau; Aussenkegel sehr schwach sichtbar.
		4 $\updownarrow$; 2 $\longleftrightarrow$	734	96·5	14·7	13·15	2·00	
8	32	Oben; Achse 3	778	111·8	4·1	14·42	0·525	Innenkegel blau; Aussenkegel sehr schwach sichtbar.
10	32	3 1/2 $\updownarrow$; 2 $\longleftrightarrow$	793·6	106·8	10·2	13·45	1·29	Innenkegel blaugrün; Aussenkegel sichtbar schwebend.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen folgt sonach, dass die dem Innenkegel der Benzolluftflamme entsteigenden Gase an der Spitze und an der Seite des Kegels verschieden zusammengesetzt sind. Sie enthalten, soweit sie von der Seite kommen, einen Prozentsatz an Sauerstoff, der das thermodynamische Gleichgewicht sicherlich überschreitet.

IV. Versuche mit Ätherflammen.

Die Versuche mit den Ätherflammen bezweckten einerseits, den Anschluss an die Versuche Hillers herzustellen, und andererseits, festzustellen, ob die beim Benzol beobachteten Erscheinungen diesem Brennstoff eigentümlich sind oder auch andern ähnlichen Flammen zukommen. Die Tabellen 5 und 5a fassen die Ergebnisse zusammen. Ihre Anordnung ist ganz dieselbe wie in den Benzoltabellen, mit dem einzigen Unterschiede, dass in Spalte 16 der Äthergehalt des Zwischengases nicht auf Stickstoff, sondern auf das gesamte Gasvolumen bezogen ist, und die Zahlen der Spalten 13 und 14 für die Sauerstoffkontrolle sich nicht auf das feuchte, sondern auf das trockene Zwischengas beziehen, da Hiller diese Berechnungsweise benutzt.

Die betrachtete Tabelle zeigt dasselbe Bild wie die Benzolversuche. Wiederum ist der berechnete Gehalt an Äther in den von der Spitze abgesaugten Gasproben am grössten. Der freie Sauerstoff tritt vorzugsweise unten am Brennerrand auf, und zwar besonders hier in erheblich höherem Masse als der kalorimetrischen Temperatur der Flamme und der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts entspricht. Die Temperaturdifferenz $T' - T$ ist sogar wesentlich grösser als bei den Benzolflammen. Ordnet man alle Flammen (Tabelle 2a und 5a) nach abnehmender kalorimetrischer Temperatur, so sieht man, dass die Unstimmigkeiten zwischen T und T' umso grösser werden, je tiefer die Temperatur der Flamme ist. Auffallend ist, dass in den Versuchen 11 und 12 die kalorimetrische Temperatur unten wesentlich grösser erscheint als oben, während andererseits die Wassergaskonstanten, die ja ebenfalls ein Mass für die Temperatur sind, an der Spitze höher erscheinen. Da diese Tatsache vorläufig völlig isoliert dasteht, möchte ich ihr noch kein Gewicht beilegen. Es ist möglich, dass diese Versuche dadurch gestört sind, dass die Absaugestelle sich in sehr grosser Nähe des kalten Brennerrohres befand, in nur 2 mm Abstand. In den Versuchen 13 und 14, bei denen die untern Proben nicht so tief abgenommen waren, ist die berechnete Temperatur unten und oben dieselbe. Die Wassergaskonstante (man vergl. die Werte Tab. 1) bleibt aber wieder wesentlich hinter denjenigen Werten zurück, die man aus der kalorimetrischen Temperatur berechnen müsste.

Besonders hervorzuheben ist noch, dass im 14. Versuche die beiden Silberkapillaren, die zur Absaugung dienten, umgetauscht wurden, ohne dass sich das allgemeine Bild der Erscheinungen gegen Versuch 13 und die Benzolversuche verschoben hätte. Dadurch ist bewiesen, dass unsere

Tabelle 5.

Äther-Luftflammen.

Flammenspalter ca. 5 cm breit, 22—24 cm hoch, Mündung zu 2·5 cm verjüngt.
Porzellanbrennerrohr: 9 mm lichte Weite.
Abnahme: oben mit der C-Kapillare, unten — mit J, im 14. Versuche umgetauscht;
Einsaugezeit (200 ccm) in 4—5 Minuten.

Stundenkonsum: 650 l/Stunde.
Der Kegel brannte:
11. und 12. Versuch: grün; Aussenkegel gut ausgebildet.
13. und 14. Versuch: blau; Aussenkegel schwach sichtbar.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Versuch	Höhe des Kegels in mm	Abnahme-stelle	P in mm Hg	beob. $CO+H_2$ in mm Hg	ber. aus verbr. O_2 $CO+H_2$ in mm Hg	CO_2 %	O_2 %	CO %	H_2 %	H_2O %	N_2 %	O_2 ber.	O_2 gef.	K	Äther
11	30	Oben: Achse 2	630·5	121·1	—	6·12	n. best.	10·44	5·93	14·77	62·69	19·54	19·50	4·25	4·14
			700·5	133·6	132·8	6·17	0·0	10·26	5·95	14·59	63·00	19·36	19·56	4·07	4·11
		2 ↕; 2 ↔	697·7	86·3	87·3	8·58	0·12	6·76	3·71	15·46	65·38	21·16	20·50	3·27	3.84
			635·0	79·4	78·6	8·48	n. best.	6·78	3·83	15·26	65·60	20·72	20·54	3·17	3·81
12	25	Oben: Achse 7	612·7	100·5	100·6	6·80	0·0	9·13	4·79	15·12	64·10	19·97	20·02	4·14	3·98
		2 ↕ 2 ↔	609·0	71·9	71·6	8·46	0·11	6·45	3·56	15·09	66·30	20·58	20·69	3·23	3·73
13	22	Oben: Achse 2	646·0	55·6	54·6	9·16	0·10	5·06	2·21	15·56	68·00	21·06	21·30	3·90	3·55
		7 ↕ 2 ↔	624·0	46·4	45·4	9·53	0·19	4·45	1·82	15·65	68·30	21·39	21·47	4·01	3·50
14	20	Oben: Achse 2·5	658·6	26·0	24·5	10·43	0·63	2·54	0·79	15·43	70·15	21·79	21·97	4·74	3·24
		5 ↕ 2·5 ↔	670·0	19·3	18·6	10·43	1·26	1·95	0·51	14·97	70·80	21·87	22·07	5·48	3·10
Theoretisches Rauchgas: bei vollkommener Verbrennung			—	—	—	12·62	—	—	—	15·77	71·61	—	—	—	$3·15_5$

Tabelle 5a.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Versuch	Kalorimetrische Temperatur t^0 in C^0	Kalorimetrische Temperatur T absolut	O_2 gef. in mm Hg	K gef.	K_1 ber.	O_2 gef. in %	O_2 ber. in % aus K_1	T' ber. aus K gef. u. Kurve 1	$T'-T$
11 Oben 1.	1827	2100	0·0	—	322	0·0	0·0003	—	—
„ Unten 2.	1944	2217	1·0	36·1	144	0·12	0·007	2440	+ 223
12 Oben	1847	2120	0·0	—	285	0·0	0·0007	—	—
„ Unten	1944	2217	0·8	39·6	144	0·11	0·008	2420	+ 203
13 Oben	1985	2258	0·8	57·2	111	0·10	0·027	2365	+ 107
„ Unten	2005	2278	1·4	49·1	97	0·19	0·049	2385	+ 107
14 Oben	2038	2311	4·8	51·7	80	0·63	0·26	2375	+ 64
„ Unten	2042	2315	9·9	47·7	78	1·26	0·47	2380	+ 65

Analysenresultate nicht wesentlich von der Geschwindigkeit des Absaugens beeinflusst werden; denn die Kapillarendurchmesser verhalten

sich wie 0·13 zu 0·35, die Sauggeschwindigkeiten waren also bei gleicher Saugleistung sehr ungleich.

V. Versuche mit Leuchtgasflammen.

Die Versuche mit Leuchtgasflammen schienen vor allen Dingen deswegen wichtig, weil nach frühern Versuchen von Haber und Richardt[1]) im Zwischenraum der gespaltenen Flamme keine erheblichen Sauerstoffmengen auftraten, was in einem scheinbaren Widerspruche zu den Benzol- und Ätherversuchen steht. Die Wiederholung der Versuche von Haber und Richardt bestätigte ihr Ergebnis; aber die Bedingungen, unter denen die genannten Autoren arbeiteten, liessen sich so abändern, dass auch das entgegengesetzte Resultat erzielt wurde. Die genannten Bedingungen waren dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung der Gase, die im Innenkegel verbrannten, von dem zur quantitativen Bildung von CO_2 und H_2O erforderlichen stöchiometrischen Mischungsverhältnis erheblich abwich. Die Gase waren sauerstoffarm, und der Kegel brannte daher ausgesprochen grün. Unter diesen Verhältnissen bleibt die Menge des freien Sauerstoffs in der Aureole äusserst klein. Diese Arbeitsweise war 1904 allein möglich, weil damals die Kohlensäuredissociation noch nicht so genau bekannt war, dass man feine Abweichungen von dem thermodynamischen Gleichgewichtsgehalt als solche hätte erkennen können. Heute ist unsere Lage eine günstigere. Ändert man demgemäss die Zusammensetzung des Frischgases so, dass man den Brennstoffgehalt desselben verkleinert, so findet man, dass der Sauerstoffgehalt zunimmt, und man erhält ein ähnliches Bild wie bei den entsprechenden Benzol- und Ätherflammen, z. B. es tritt wieder, wie die Tabellen 6 und 7 zeigen, freier Sauerstoff in merklicher Menge auf. In der Tabelle 6 wurde nur der Sauerstoffgehalt der Flammengase untersucht, während in Tabelle 7 ein quantitativer Vergleich zwischen den gefundenen Sauerstoffmengen und den kalorimetrischen Temperaturen angestellt wird. Diese Temperaturen wurden ebenso wie bei den Benzol- und Ätherversuchen mit Hilfe der vollständigen Analysen der Verbrennungsgase berechnet.

Wiederum zeigt sich, ähnlich wie bei den Benzolflammen, die etwa die gleichen Temperaturen besitzen, dass der Sauerstoffgehalt und die daraus berechnete Kohlensäuredissociationskonstante mit der kalorimetrischen Temperatur verträglich ist. Diese aber ist, worauf wir im Abschnitt VII zurückkommen, zu hoch, und mithin überschreitet auch

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 38, 57 (1904).

Tabelle 6.

Leuchtgas-Luftflammen.

Spalter: siehe Tabelle 5.
Brennerrohr: 7 mm lichte Weite.
Abnahme: oben mit C-Kapillare,
unten mit J-Kapillare,
im 18. Versuch — beide Proben mit C.

Luftkonsum:
in 15, 16, 17 — 370 l/Stunde,
18, 19 — 430 l/Stunde.
Analysiert wurden ca. 800 mm Gas.

Versuch	Charakter der Verbrennung	Abnahmestelle	Absaugeordnung	Sauerstoff in %[1] mit Phosphor	Sauerstoff in %[1] mit Pyrogallol
15	Innenkegel 20 mm grünblau	Oben: Achse 3	gleichzeitig	ca. 0·03 bis 0·04 %	
	Aussenkegel deutlich schwebend	Unten: 8 ↕ 2 ⟷		ca. 0·03 bis 0·04 %	
16	Innenkegel 15 mm blaugrün	Oben: Achse 1	Oben u. unten	0·29	0·25
	Aussenkegel sichtbar schwebend	Mitte: 8 ↕ 2 ⟷	gleichz., Mitte	0·28	0·34
		Unten: 3 ↕ 2 ⟷	etwas später	0·12	0·08
17	Innenkegel 19 mm blau	Oben: Achse 3	gleichzeitig	0·74	
	Aussenkegel schwach sichtbar	Unten: 8 ↕ 2 ⟷		0·23	
18	Innenkegel 19 mm blau	Oben: Achse 2	Oben etwas	0·96	
	Aussenkegel schwach sichtbar	Unten: 8 ↕ 2 ⟷	später	0·45	
19	Innenkegel 19 mm blau	Oben: Achse 3—4	gleichzeitig	1·12	
	Aussenkegel schwach sichtbar	Unten: 4 ↕ 2 ⟷		0·74	
	ein ausgesprochen grüner Innenkegel mit gut aufsitzendem Aussenkegel	bei Probeabnahmen aus verschied. Raumteilen des Zwischengases		Sauerstoff unter der analyt. Nachweisbarkeit < 0·03 % (kein Nebel)	

Tabelle 7.

Flammenspalter } siehe Tabelle 6.
Brennerrohr

Abnahme: Oben: Achse 2. Unten: 8 ↕ 2 ⟷ jedesmal mit J.
Einsaugezeit: 3—4 Minuten.

Luftkonsum ca. 400 l/Stunde.
Frischgas enthielt 18·5—18·2 % Leuchtgas (bei vollständiger Verbrennung — 17·1 %).
Innenkegel 19 mm Höhe, blau; bei schwach sichtbarem Aussenkegel.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Versuch	Kalorimetrische Temperatur t^0 in C^0	Kalorimetrische Temperatur T absolut	O_2 gef. in mm Hg	K gef.	K_1 ber.	O_2 in % gef.	O_2 in % ber. aus K_1	T' ber. aus K gef. u. Kurve 1	$T'-T$
20 Unten	2117	2390	5·7	49·4	47·0	0·66	0·75	2385	— 5
21 Unten	2084	2357	5·8	43·2	59·0	0·65	0·38	2405	+ 48
22 Oben	2130	2403	8·0	42·5	43·5	0·82	0·78	2407	+ 7
23 Oben	2127	2400	14·7	57·8	43·5	1·55	2·75	2360	— 40

[1]) Die % Sauerstoff beziehen sich auf Wasser- und kohlensäurefreies Gas.

der Sauerstoffgehalt das Gleichgewicht. Beim letzten Versuch ist übrigens die Berechnung der kalorimetrischen Temperatur relativ unsicher, weil die Verbrennung nahezu vollständig erfolgte, und nur sehr geringe Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd zur Analyse kamen.

Auffallend ist, dass bei den Leuchtgasflammen der freie Sauerstoff vorzugsweise an der Spitze der Flamme auftritt, während bei Benzol und Äther das Gegenteil der Fall ist. Ausserdem konnte hier das Überwiegen des Brennstoffs in der Kegelspitze nicht gefunden werden, was ebenfalls im Gegensatz zu den Benzol- und Ätherflammen steht.

An dieser Stelle sei noch über einen Versuch berichtet, welcher den Zweck verfolgte, eine von Hiller[1]) gemachte Beobachtung aufzuklären.

Die Spitze des Kegels von oben betrachtet, erscheint deutlich dunkel gegen den hellen Rand. Führt man in das Porzellanbrennerrohr zentrisch eine Platte mit reflektierender Fläche (genügend tief und nicht über 3 mm Durchmesser, um Wirbelerscheinungen in der Flamme zu vermeiden) ein, so erscheint die Spitze alsbald heller — der dunkle Punkt verschwindet.

Der Eindruck des dunklen Flecks wird also offenbar dadurch hervorgebracht, dass das Auge, welches von oben auf den mittlern Teil des Kegels gerichtet ist, kein Licht aus der Tiefe des Brennerrohrs empfängt. Er verschwindet in dem Augenblick, wo das Gesichtsfeld in der Mitte durch eine reflektierende Fläche beleuchtet wird.

VI. Versuche mit kalten Leuchtgasflammen.

Aus den bisher beschriebenen Versuchen kann man ersehen, dass im allgemeinen der Überschuss an freiem Sauerstoff gegenüber der kalorimetrischen Temperatur der Flamme umso grösser ist, je niedriger diese ist, und andererseits dass der freie Sauerstoff praktisch ganz verschwindet, wenn das Verhältnis des Brennstoffs zur Luft relativ gross ist. Aus diesem Grunde schien es interessant, Leuchtgasflammen in einem Luft—Stickstoff Gemisch zu erzeugen, in dem durch den Zusatz von Stickstoff die Temperatur erniedrigt wird. Hierdurch ist es möglich, Flammentemperaturen herzustellen, die etwa 150—200° unter den Temperaturen der bisher benutzten Leuchtgasflammen liegen, und bei denen eine merkliche Dissociation der Kohlensäure wohl auf keinen Fall auftreten kann. Befände sich also der Sauerstoff im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Kohlenoxyd, so dürfte er in diesen Flammen nicht auftreten, während andererseits ein Nachweis von Sauerstoff in den kalten Flammen beweist, dass der freie Sauerstoff sich nicht im

[1]) Loc. cit., S. 624.

thermodynamischen Gleichgewicht befindet, sondern von der unvollständigen Einstellung der Verbrennungsreaktion herrührt.

Die in der nächsten Tabelle aufgenommenen Flammen wurden in bekannter Weise durch Vermischen des Leuchtgases mit einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch hergestellt, welches 17·92% Sauerstoff und 82·08% Stickstoff enthielt. Die Tabelle enthält zum Unterschiede gegen die frühern entsprechenden Tabellen in Spalte 10 einen Gehalt an Methan, und zwar sprechen für das Auftreten geringer Mengen des bekanntlich schwer verbrennbaren Methans in der Explosionszone die folgenden Gründe: Bei der vollständigen Verbrennung des Flammengases während der Analyse wurde mehr Sauerstoff verbraucht (Spalten 4 und 5), als dem vorhandenen Gehalt an Kohlenoxyd und Wasserstoff entsprechen konnte. Folglich mussten die Flammengase ausser diesen Stoffen noch eine andere verbrennbare Substanz enthalten, und das schwer verbrennliche Methan ist der wahrscheinlichste Nebenbestandteil. Bei den höhern Temperaturen der Flammen des vorigen Abschnitts scheint die Verbrennung vollständig zu verlaufen.

Berechnet man den Methangehalt aus der Differenz der Spalten 4 und 5, so erhält man die vollständige Analyse der Flammengase, wie sie in den Spalten 6 bis 12 angegeben ist. Dabei sind natürlich die prozentischen Zahlen von Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht ganz so genau wie bei den frühern Versuchen, und aus diesem Grunde habe ich darauf verzichtet, die Wassergaskonstanten anzugeben, weil ihr Zahlenwert durch kleine Veränderungen des H_2- oder CO-Gehalts sehr stark beeinflusst wird. Wenn man die Differenzen der Spalten 4 und 5 auf die bei den kleinen Mengen CO und H_2 hier möglichen Analysenfehler zurückführt und einfach, wie bei den Benzol- und Ätherversuchen auf CO und H_2 rechnet, so wächst das gefundene CO und die Konstanten K werden noch kleiner.

Tabelle 8a ergibt das sehr wichtige Resultat, dass die gefundenen Mengen des freien Sauerstoffs mit den kalorimetrischen Temperaturen thermodynamisch völlig unvereinbar sind. Die Berechnung des Dissociationsgrades der Kohlensäure aus den kalorimetrischen Temperaturen führt zu Sauerstoffmengen von weit unter 0·1%, und zwar nicht nur unter Benutzung der Kurve 1, sondern auch bei Benutzung der Kurve 4, die wohl die grösstmögliche Dissociation der Kohlensäure angibt. Die aus Kurve 3 berechneten Sauerstoffmengen sind in Klammern der Tabelle angefügt. Dem entsprechend sind die Temperaturdifferenzen $T' - T$ ausserordentlich gross, und zwar durchweg grösser als in früher untersuchten heissern Flammen.

Tabelle 8.

Leuchtgas—Luft—Stickstoff.

Flammenspalter, Brennrohr, Kapillare } siehe Tabelle 7.

Abnahme 8 ↕ 2 ⟷

Einsaugezeit (ca. 200 ccm): 3 Minuten

Luftkonsum 320—330 l/stunde

$N_2 + O_2$ Gemenge enthielt 17·92 % O_2

Das Frischgas enthielt 16·7 bis 16·4 % Leuchtgas (bei vollständiger Verbrennung: 15 %).

Innenkegel 18—19 mm Höhe, blau.

Aussenkegel schwach sichtbar.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Versuch	P in mm Hg	CO_2 n. Verbr. in mm Hg	$\frac{CO+H_2}{2}$ in mm gef.	O_2 in mm verbr.	CO_2 %	O_2 %	CO %	H_2 %	CH_4 %	N_2 %	H_2O ber. %
24	706·3	21·7	18·9	20·4	7·42	0·41	2·86	2·07	0·21	87·03	21·11
25	733·0	24·6	21·35	23·35	7·42	0·21	3·09	2·20	0·27	86·81	21·56
26	683·4	22·9	20·4	21·7	7·19	0·16	3·17	2·44	0·19	86·85	20·96
27	732·5	23·1	17·35	19·9	7·41	0·53	2·81	1·24	0·34	87·67	21·89
28	725	16·9	13·2	14·9	7·88	0·54	2·10	1·08	0·28	88·17	21·46

Tabelle 8a.

Versuch	Kalorimetrische Temperatur t°	T abs.	O_2 gef. in mm Hg	K gef.	K_1 ber.	O_2 in % gef.	O_2 in % ber. aus K_1	T' ber. aus K gef. und Kurve 1	$T' - T$
24	1851	2125	2·9	39·3	275	0·33	0·009 (0·02)	2420	+ 300 (+ 235)
25	1877	2150	1·5	59·4	235	0·16	0·019 (0·023)	2360	+ 210 (+ 145)
26	1836	2110	1·1	63·0	300	0·13	0·006 (0·012)	2350	+ 240 (+ 170)
27	1902	2175	3·9	40·7	192	0·43	0·019 (0·040)	2415	+ 240 (+ 175)
28	1885	2158	3·9	57·3	220	0·43	0·029 (0·060)	2365	+ 207 (+ 142)

Diese Versuche mit den kalten Flammen entscheiden also die oben aufgeworfene Frage ohne Zuhilfenahme anderweitiger Messungen über die Flammentemperatur dahin, dass der freie Sauerstoff sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

VII. Die Temperatur der Flammen.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, führen die verschiedenen Methoden zur Berechnung der Flammentemperatur nicht zu übereinstimmenden Werten. Die kalorimetrische Temperatur ist stets grösser

als diejenige, die man aus den Wassergaskonstanten berechnen kann. Diese Tatsache ist auch durch meine Versuche mehrfach bestätigt worden. Gleichzeitig geben die von mir in den Flammen nachgewiesenen Sauerstoffmengen einen Hinweis darauf, welche von diesen Temperaturen wir als die wahren Flammentemperaturen anzusehen haben. Wie besonders die Versuche mit den kalten Flammen zeigen, befindet sich der Sauerstoff nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Seine Konzentration ist, offenbar infolge einer gewissen Trägheit der Verbrennungsreaktion, grösser, als dem Gleichgewicht entspricht. Das ist in Äther- und Benzolflammen besonders in der Nähe des Brennerrandes der Fall[1]). Geht man nun davon aus, dass die thermodynamische Sauerstoffkonzentration jedenfalls kleiner ist als die gefundene, so muss die wahre Temperatur der Flamme kleiner sein als diejenige, die man aus der gefundenen Sauerstoffmenge, unter der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts, berechnet. Da nun in den heissen Flammen diese letztere Temperatur mit der kalorimetrischen nahezu übereinstimmt, so ist der Schluss gerechtfertigt, dass zum mindesten in diesen Flammen, wahrscheinlich aber auch entsprechend in andern, die wahre Temperatur niedriger ist als die kalorimetrische. Sonach stellen wir fest, dass sowohl die kalorimetrische als die auf die Kohlensäurespaltung gegründete thermodynamische Ableitung der Temperatur zu hohe Werte liefert, und zwar erstere, wenn sie mit den neuesten Werten der spezifischen Wärmen, letztere, wenn sie mit den besten Zahlen für die Isochore der Kohlensäure geschieht. Gegen die thermodynamische Ableitung der Temperatur aus der Wassergaskonstante sind hingegen Argumente nicht gefunden worden.

Übrigens ist es von vornherein einleuchtend, dass die Berechnung der kalorimetrischen Temperatur mit den Bjerrumschen Werten der spezifischen Wärmen zu etwas zu hohen Ergebnissen führt, weil ja die Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung, wie sie beim Brennen in der Flamme auftreten, aus diesen Werten der spezifischen Wärmen eliminiert sind. Nach der Schätzung von Bjerrum betragen diese Verluste bei den Versuchen von Pier (Explosion in einer Bombe von 35 Litern Inhalt) etwa 2% bei 1 Atm. Füllungsdruck. Wahrscheinlich dürften sie bei der Verbrennung im Flammenspalter grösser sein. Einerseits nämlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei den tiefern Temperaturen und dem kleinern Reaktionsdrucke in der Flamme kleiner als bei den Explosionen von Pier, wodurch die von der verbrannten Mengeneinheit abgegebene Wärme vergrössert sein kann in dem Masse, dass

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 3000 (1896).

sie die Verluste durch grössere Strahlung bei den höhern Temperaturen überwiegen wird. Andererseits dürfte aber auch die Form und Anordnung des Flammenspalters zu stärkerem Wärmeaustausch mit der Umgebung Anlass geben als die Piersche Bombe. Denn wenn sich in der unmittelbaren Nähe der Explosionszone Konvektionsströmungen geltend machen, so werden diese im kleinen Gefässe des Flammenspalters mehr Wärme an die Wand abgeben können, als in der grossen Bombe bei Pier. Es erscheint daher wohl möglich, dass die Wärmeverluste in der Flamme 5% erheblich überschreiten, und dass die kalorimetrische Temperatur entsprechend erniedrigt werden muss.

Zu diesem Schlusse führen auch sämtliche bisher vorliegenden Versuche, die Flammentemperatur direkt zu messen, die zu einer völligen Bestätigung der aus der Wassergaskonstante abgeleiteten Temperatur geführt haben. So fand E. Bauer[1]) nach der Methode der Inversion einer Spektrallinie die Temperatur einer Leuchtgasflamme bei vollständiger Verbrennung zu 1845°; während die kalorimetrischen Temperaturen unserer nicht vollständig verbrennenden Leuchtgasflammen über 2000° liegen. In frühern Arbeiten bestimmte Fery dieselbe bei voller Luftzufuhr zu 1871°; Waggener — aus Messungen mit Thermoelementen-gibt 1785°, Berkebusch 1830° [2]) an. Ferner fanden Hiller und Robinson[3]) durch Einführung von Thermoelementen und durch Anvisieren eines glühenden Platinstreifens ungefähre Übereinstimmung mit der aus der Wassergaskonstanten berechneten Temperatur.

Gegen die Benutzung der Wassergaskonstanten zur Temperaturmessung könnte man jedoch auf Grund der in dieser Arbeit beschriebenen Versuche einen Einwand erheben. Wenn nämlich der Sauerstoff sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, so ist es von vornherein sehr wohl möglich, dass auch die Komponenten der Wassergasreaktion sich in der Flamme nicht ins Gleichgewicht setzen, und dass daher die Ausrechnung der Gleichgewichtskonstanten keinen physikalischen Sinn hat, sondern nur zu Zufallswerten führen könnte, die zur Temperaturberechnung unbrauchbar wären. Wenn dieser Einwand berechtigt wäre, so müsste man erwarten, bei verschiedener Zusammensetzung des Frischgases erheblich verschiedene solche Zufallswerte zu erhalten. Im Gegensatz dazu ergibt sich aber durch die Beobachtung, dass das Zusammensetzungsverhältnis der Gase in der Flamme dem

[1]) Thèse, Gauthiers Villars Paris 1912.

[2]) Eine Übersicht der Arbeiten findet man bei Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen 274 (1905), ebenso bei Bauer, loc. cit.

[3]) unpubliziert.

Wassergasgleichgewicht stets zum mindesten mit hinreichender praktischer Genauigkeit gleich ist, wenn man für Berechnung der Temperatur die sichersten (am besten die optischen oder thermoelektrischen) Kriterien verwendet.

Wir müssen also annehmen, dass in den untersuchten Flammen einerseits das Wassergasgleichgewicht sich eingestellt hat, andererseits die Einzelreaktionen, die rechnerisch zusammengefasst dieses Gleichgewicht ergeben, i. e. $CO + {}^1/_2 O_2$ und $H_2 + {}^1/_2 O_2$ nicht ganz bis zum Gleichgewicht abgelaufen sind. Diese beiden Annahmen führen zu folgendem Bilde einer Kohlenwasserstoffverbrennung: Bei einem Sauerstoffgehalte, der zur vollständigen Bildung von CO_2 und H_2O nicht ausreicht, bilden sich zunächst CO und H_2O. Diese primären Reaktionsprodukte reagieren einerseits miteinander nach der Gleichung:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2,$$

andererseits können CO und das sekundär gebildete H_2 mit dem noch vorhandenen ungenügenden Sauerstoff weiter reagieren, und zwar muss um unsere Resultate zu erklären, die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

grösser sein als die Geschwindigkeit der Reaktionen

$$H_2 + {}^1/_2 O_2 \text{ und } CO + {}^1/_2 O_2.$$

Dass die vollständige Verbrennung des Kohlenoxyds relativ träge verläuft, beweisen die langsam verlaufenden Explosionen[1]) dieses Gases, und aus obiger Überlegung folgt, dass auch die Reaktion $H_2 + {}^1/_2 O_2$ bei sehr kleinen Konzentrationen des Sauerstoffs und relativ niedrigen Temperaturen langsamer verlaufen muss, als die Wassergasreaktion, deren Teilnehmer höhere Konzentration haben. Dies ist auch vom molekulartheoretischen Standpunkte aus annehmbar, weil die Wassergasreaktion in einer einfachen Umlagerung besteht, während der Mechanismus der Verbrennung von CO und H_2 zweifellos ein verwickelterer ist.

Die Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Berlin-Dahlem im Laufe des Jahres 1913 bis Frühling 1914 unter Leitung von Herrn Geheimrat Professor Haber ausgeführt, dem ich hierfür, sowie für sein warmes Interesse meinen herzlichen Dank ausspreche.

---

[1]) N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie 18, 103 (1912).

Nachschrift zur Korrektur von F. Haber: Die vorstehende Arbeit hat neben dem experimentellen Hauptergebnis, dass der Sauerstoff in den dem Innenkegel der benutzten Kohlenwasserstoffflammen entsteigenden Gasen mit Kohlenoxyd und Kohlensäure nicht ganz im Gleichgewichte ist, noch das wesentliche Resultat gebracht, dass die Ätherluftmischung und die Benzolluftmischung, die wir aus Proben von der Spitze und von der Basis des Kegels berechnen, verschieden ist. Der relativ dichte Brennstoff konzentriert sich nach der Spitze hin. Diese sehr merkwürdige Beobachtung haben Herr Yrjö Kauko und ich zum Gegenstand weiterer Versuche gemacht. Wir haben den Flammenspalter oben zu einer Kugel erweitert, die in ein enges Rohr auslief, das mit einer Glocke überstülpt wurde. Nach unten wurde er völlig mit Quecksilber abgedichtet. Jedes Eindringen von Fremdgas war damit ausgeschlossen. Die Anreicherung des Benzols an der Spitze blieb aber auch dann bestehen. Wurde die Gasmischung an verschiedenen Stellen des Querschnitts der Brennerausströmungsöffnung entnommen, so zeigte sie, im Gasinterferometer untersucht, keine Zusammensetzungsverschiedenheit. Darauf wurde unter gleichen Vorsichtsmassregeln eine Wasserstoffluftflamme im Flammenspalter untersucht. Dabei fand sich, dass jetzt der leichtere Brennstoff (H_2) an der Spitze verarmte und nach der Basis zu im Verhältnis zum Stickstoff angereichert war. Nach dem Löschen der Flamme wurden aus dem unverändert ausströmenden Strahle von denselben Stellen wie zuvor beim Brennen in gleicher Weise Proben genommen. Dabei war kein Zusammensetzungsunterschied nachweisbar. Es findet also beim Brennen eine Entmischung derart statt, dass der leichtere Bestandteil an der Seitenfläche, der schwerere an der Spitze des Kegels angereichert erscheint. Damit erklärt sich, dass bei mangelndem Sauerstoffgehalt das Russen stets an der Spitze auftritt. Diese Tatsachen lassen auch die Michelsonsche Methode der Messung von Explosionsgeschwindigkeiten in anderem Lichte erscheinen. Wir werden später ausführlich auf die Erscheinung und ihre Ursache zurückkommen.

Während des Druckes hat mir Herr Prof. Ubbelohde Mitteilung von Versuchen gemacht, welche im chemisch-technischen Institute in Karlsruhe ausgeführt wurden und ebenfalls das Ungleichgewicht von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sauerstoff in der Kohlenoxyd-Luftflamme und in einigen Kohlenwasserstoffluftflammen ergeben haben.

Neutralsalzwirkung und Zustand der Ionen in Lösung.

(Zweite Mitteilung.)

Von

G. Poma.

(Eingegangen am 5. 6. 14.)

Bei der weitern Durchführung der Untersuchung, über die ich kürzlich in Gemeinschaft mit Frl. Patroni[1]) eine Mitteilung veröffentlicht habe, habe ich es für zweckmässig gehalten, zunächst zu ermitteln, welchen Einfluss die Gegenwart eines in Lösung befindlichen Neutralsalzes auf die scheinbare Konzentration des durch das übliche Verfahren aus der elektromotorischen Kraft von passend hergestellten Ketten berechneten Wasserstoffions ausüben könnte. Offenbar bot eine derartige Untersuchung schon im vorhinein ein höheres Interesse dar, denn sie hätte es gestattet, die etwaigen Resultate derselben einander zu nähern und zu vergleichen mit denen, die auf anderem Wege in zahlreichen Untersuchungen gewonnen wurden, und welche dahin zielten, den Einfluss zu studieren, den die Neutralsalze auf die Geschwindigkeit der durch das Wasserstoffion hervorgerufenen katalytischen Reaktionen ausüben. Der Mechanismus der Katalyse ist heutzutage noch dunkel, so dass es uns nicht möglich ist, zu erfahren, was für ein Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der katalytischen Reaktionen und dem Zustand der sie bedingenden Wasserstoffionen bestehen mag. Eben deshalb sind nun jene Untersuchungen interessant, welche die gleiche Art von Erscheinungen von verschiedenen Gesichtspunkten aus ins Auge fassen und deren verschiedene Bestandteile studieren.

Das bei dieser Untersuchung angewandte Verfahren ist das von mir bei der ersten Mitteilung bereits angegebene; nur habe ich hierbei die mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der zu messenden Ketten nötigen Variationen eingeführt[2]). Der Wasserstoff wurde in einem gewöhnlichen Kippschen Apparat aus reinem Zink und reinster Schwefel-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 87, 196 (1914).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 55 (1912).

säure dargestellt, und durch eine Reihe von Waschflaschen geleitet, welche Lösungen von Kaliumpermanganat, bzw. Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Kaliumoxydhydrat enthielten. Die letzte enthielt die auch als elektrodische Flüssigkeit gebrauchte Lösung. Die hierbei angewandten Elektroden bestanden in eingebrannten, mit Platinmohr galvanisch überzogenen Goldelektroden[1]); dieselben waren sorgfältig gewaschen und mehrere Stunden hindurch in fliessendem, destilliertem Wasser gelassen. Die Messungen wurden ungefähr zwei Stunden nach Beginn der Versuche ausgeführt und stündlich so lange wiederholt, bis sich die E. K. als konstant erwiesen hatte.

Die erste von mir geprüfte Säure ist die Salzsäure gewesen; als Neutralsalze habe ich eine Reihe von alkalischen und erdalkalischen Chloriden verwendet. Auch bei diesen Messungen habe ich der Wasserstoffelektrode eine aus Merkurosulfat und Normalschwefelsäure bestehende Elektrode gegenüber gestellt; als Zwischenflüssigkeit wurde eine gesättigte Ammoniumnitratlösung benutzt.

Die Polarität der Kette ergibt sich bei allen vorliegenden Messungen aus nachstehendem Schema:

$$-H_2 \left| \begin{matrix} HCl \\ MeCl \end{matrix} \right| \begin{matrix} NH_4NO_3 \\ \text{gesättigte Lösung} \end{matrix} \left| \begin{matrix} Hg_2SO_4 \\ \text{1-äq.-norm. } H_2SO_4 \end{matrix} \right| Hg+$$

Die mit 0·2 Normallösung von HCl erzielten Resultate sind nun folgende, vgl. Tabelle 1, S. 673.

In dieser Tabelle wird die bei Nichtvorhandensein von Neutralsalz gemessene E. K. mit E^0, die bei Gegenwart von Neutralsalz bestimmte mit E bezeichnet; die Differenz $E^0 - E$ stellt die E. K. einer Kette von nachstehender Form dar:

$$H_2 \left| x\text{-norm. } HCl \right| \begin{matrix} x\text{-norm. } HCl \\ MeCl \end{matrix} \left| H_2 \right.$$

Aus dieser E. K. habe ich — indem $T = 290^0$ abs. angenommen wurde — den Wert des Verhältnisses $n = \frac{[H_0^{\cdot}]}{[H^{\cdot}]}$ berechnet, dessen Zähler die dem Wasserstoffion in der von Neutralsalz freien HCl-Lösung zukommende Konzentration angibt, während der Nenner die Konzentration desselben Ions in einer Neutralsalz enthaltenden HCl-Lösung anzeigt.

Wie nun aus dieser Tabelle unmittelbar hervorgeht, wiederholt sich bei diesen Versuchen die bei dem Kupriion ins Licht getretene Erscheinung in ganz gleicher Weise auch für die Wasserstoffionen. Zur

[1]) Ostwald-Luther, Messungen. 3. Aufl. S. 439.

Tabelle 1.

Substrat: HCl 0·2-norm.

Nr.	Neutral-salz	äq. Normalität des Neutral-salzes	E. K. der Kette	$E^{\circ}-E$	$n=\frac{[H_0^{\cdot}]}{[H^{\cdot}]}$
1	—	—	— 0·7175	0	1
2	KCl	0·698	— 0·7206	+ 0·0031	1·06
3	„	1·396	— 0·7199	+ 0·0024	1·04
4	„	2·094	— 0·7181	+ 0·0006	1·01
5	„	2·792	— 0·7133	— 0·0042	0·93
6	$NaCl$	0·950	— 0·7128	— 0·0049	0·92
7	„	1·900	— 0·7055	— 0·0120	0·81
8	„	2·850	— 0·6937	— 0·0238	0·66
9	„	3·800	— 0·6850	— 0·0325	0·57
10	$LiCl$	1·494	— 0·6994	— 0·0181	0·75
11	„	2·988	— 0·6807	— 0·0368	0·53
12	„	5·976	— 0·6268	— 0·0915	0·20
13	$CaCl_2$	1·102	— 0·7088	— 0·0087	0·86
14	„	2·204	— 0·6975	— 0·0200	0·71
15	„	3·306	— 0·6838	— 0·0337	0·56
16	„	4·408	— 0·6667	— 0·0508	0·41
17	$MgCl_2$	1·127	— 0·7078	— 0·0097	0·85
18	„	2·254	— 0·6935	— 0·0240	0·66
19	„	3·381	— 0·6765	— 0·0410	0·49
20	„	4·508	— 0·6555	— 0·0620	0·34

bessern Veranschaulichung des von den verschiedenen Salzen auf die scheinbare Konzentration dieser Ionen ausgeübten Einflusses habe ich es für zweckmässig gehalten, mehrere Bestimmungen auszuführen, wo sämtliche Neutralsalze die gleiche äquivalente Normalität haben sollten.

Tabelle 2.

Substrat: HCl 0·2-norm.

Nr.	Neutralsalz von der 2-äq. Normalität	E. K. der Kette	$E^{\circ}-E$	$n=\frac{[H_0^{\cdot}]}{[H^{\cdot}]}$
1	0	— 0·7175	0	1
2	$RbCl$	— 0·7211	+ 0·0036	1·061
3	KCl	— 0·7191	+ 0·0016	1·030
4	$NaCl$	— 0·7061	— 0·0114	0·820
5	$LiCl$	— 0·6981	— 0·0194	0·711
6	$CaCl_2$	— 0·7006	— 0·0169	0·750
7	$MgCl_2$	— 0·6997	— 0·0178	0·731

Wie daraus zu ersehen ist, wird bei Annahme der Elektroaffinität der Kationen auch der Wert des Verhältnisses n geringer, und es nimmt somit der von den Salzen auf die Salzsäure ausgeübte Einfluss

dabei zu. Werden nun diese Neutralsalze auf Grund der zunehmenden Werte des von ihnen ausgeübten scheinbar dissociierenden Einflusses geordnet, so bekommt man — gerade so wie bei dem Kupriion — folgende zwei Reihen: *Rb*, *K*, *Na*, *Li* und *Ca*, *Mg*. Um aber den von der Konzentration des Substrats auf die beobachtete Erscheinung ausgeübten Einfluss festzustellen, habe ich um das Zwanzigfache verdünntere Salzsäurelösungen herangezogen.

Tabelle 3.

Substrat: HCl 0·01-norm.

Nr.	Neutralsalz von der 2-äq. Normalität	E. K. der Kette	$E^0 - E$	$n = \frac{[H_0^{\cdot}]}{[H^{\cdot}]}$
1	0	— 0·7934	0	1
2	$RbCl$	— 0·7979	+ 0·0035	1·063
3	KCl	— 0·7948	+ 0·0014	1·035
4	$LiCl$	— 0·7750	— 0·0184	0·731
5	$CaCl_2$	— 0·7795	— 0·0139	0·781
6	$MgCl_2$	— 0·7737	— 0·0197	0·710

Diese Tabelle macht einen ersten bedeutenden Unterschied ersichtlich zwischen den beim Wasserstoffion zur Wahrnehmung gelangten und den beim Kupriion bereits beschriebenen Erscheinungen. Während der von den Neutralsalzen auf die scheinbare Konzentration des Kupriions ausgeübte Einfluss im innigen Zusammenhang steht mit der Konzentration des Substrats, zeigt sich die nämliche auf das Wasserstoffion ausgeübte Wirkung — doch wenigstens innerhalb der oben erwähnten Konzentrationsgrenzen — von der Konzentration der Salzsäure unabhängig.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate angegeben, die bei

Tabelle 4.

Substrat: HCl. Neutralsalz: $LiCl$.

Nr.	Normalität der HCl	Normalität des $LiCl$	E. K. der Kette	$E^0 - E$	$n = \frac{[H_0^{\cdot}]}{[H^{\cdot}]}$
1	0·6	0	— 0·6903	0	1
2	0·6	2·82	— 0·6577	— 0·0326	0·57
3	0·3	0	— 0·7086	0	1
4	0·3	2·82	— 0·6773	— 0·0313	0·58
5	0·1	0	— 0·7300	0	1
6	0·1	2·82	— 0·7003	— 0·0297	0·60
7	0·06	0	— 0·7488	0	1
8	0·06	2·82	— 0·7156	— 0·0332	0·56
9	0·01	0	— 0·7913	0	1
10	0·01	2·82	— 0·7586	— 0·0317	0·58
11	0·005	0	— 0·8241	0	1
12	0·005	2·82	— 0·7919	— 0·0322	0·57

einer andern Reihe von behufs Klärung dieser interessanten Seite der Frage durchgeführten Untersuchungen erzielt wurden.

Obwohl bei diesen Versuchen die Konzentration der Salzsäure eine fortschreitende Abnahme erfährt, wie von einhundert und zwanzig auf eins, so erscheint doch die Wirkung des Neutralsalzes keineswegs dadurch geschwächt.

Selbstverständlich werden hierbei die bei den Werten von n vorkommenden, auf die unvermeidlichen Versuchsfehler zurückzuführenden Schwankungen nicht berücksichtigt.

In nachstehender Tabelle sind die bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure als Substrat erzielten Resultate ersichtlich gemacht.

Tabelle 5.

Substrat: HBr 0·2-norm.

Nr.	Neutralsalz	Normalität des Neutralsalzes	E. K. der Kette	$E^0 - E$	$n = \frac{[H_0^{\cdot}]}{[H^{\cdot}]}$
1	—	—	— 0·7093	0	1
2	KBr	0·750	— 0·7160	+ 0·0067	1·12
3	„	1·500	— 0·7141	+ 0·0048	1·09
4	„	2·225	— 0·7100	+ 0·0007	1·01
5	„	3·000	— 0·6694	— 0·0099	0·84
6	„	2·000	— 0·7104	+ 0·0011	1·02
7	$NaBr$	1·194	— 0·7016	— 0·0077	0·87
8	„	2·388	— 0·6954	— 0·0139	0·79
9	„	3·582	— 0·6813	— 0·0239	0·66
10	„	4·776	— 0·6592	— 0·0501	0·53

Wie man sieht, gehen die Erscheinungen auch bei Benutzung dieser Säure in der üblichen Weise vor sich.

Um aber unsere Untersuchungen auch auf Säuren auszudehnen, die in bezug auf chemische Zusammensetzung und Stärke von den bisher geprüften sehr verschieden sind, habe ich auch mit ziemlich schwachen organischen Säuren, wie z. B. Essigsäure und Ameisensäure, experimentieren wollen. Eine bedenkliche Schwierigkeit hatte sich aber hier in den Weg gestellt. Um das übliche Verfahren anzuwenden, hätte ich als Neutralsalz ein alkalisches Acetat, bzw. Formiat benutzen müssen; da aber diese Elektrolyte gegenüber den entsprechenden freien Säuren sehr stark sind, so wäre höchst wahrscheinlich der Rückgang des Dissociationsgrads dieser letztern bei Vorhandensein von ansehnlichen Mengen ihrer Salze ein derart erheblicher gewesen, dass er bei weitem überwogen und dadurch die zur Wahrnehmung zu bringende Erscheinung verdeckt hätte. Die in dieser Richtung erzielten Resultate

sind weiter unten angegeben, durch dieselben wird diese Voraussicht vollkommen bestätigt.

Ich kam daher auf den Gedanken, als Neutralsalze jene von starken Säuren und Basen, wie die Haloide der alkalischen Metalle, zu verwenden. Hierüber müssen wir aber einen leichtmöglichen Einwand berücksichtigen, ob nämlich bei gleichzeitigem Vorhandensein, z. B. von Essigsäure und Kaliumchlorid, in der nämlichen Lösung durch Austausch folgendes Gleichgewicht zustande kommen wird:

$$CH_3COOH + KCl \rightleftarrows CH_3COOK + HCl.$$

Somit sind in dem System zugleich mit der Essigsäure auch mehr oder weniger erhebliche Mengen von Salzsäure vorhanden. Die Frage, die wir da zu lösen haben, ist nun folgende: Wird infolge des zustandegekommenen Gleichgewichts die wirkliche Acidität der Lösung, d. i. — mit andern Worten — die Konzentration des Wasserstoffions bedeutende Zunahmen erfahren können? Fassen wir nun die Frage zuerst vom klassischen Standpunkte der Gleichgewichtslehre ins Auge. Die durch Austausch freigewordenen Salzsäuremengen müssen stöchiometrisch denen des gebildeten Kaliumacetats äquivalent sein. Da nun aber beide Stoffe starke Elektrolyte sind, und deren Konzentration in unserem Falle keine sehr bedeutende sein kann, so können dieselben als vollständig dissociiert angesehen werden, ohne dass man einen sehr grossen Fehler begeht. Zwischen der totalen, durch Dissociation der CH_3COOH und der gebildeten HCl bedingten Konzentration des in der Lösung vorhandenen Wasserstoffions, der gleichfalls vollständigen, durch Dissociation des CH_3COOH und CH_3COOK bedingten Konzentration des Essigions CH_3COO' und jener der nicht dissociierten Essigsäure, muss nach dem Gesetz von Guldberg und Waage das bekannte Verhältnis bestehen:

$$\frac{[CH_3CO_2H]}{[CH_3CO'_2][H^{\cdot}]} = K.$$

Bleiben wir nun also auf dem Gebiete der reinen Gleichgewichtslehre, so müssen wir annehmen, dass, wenn die Gegenwart von KCl den Säuregehalt der Lösung steigerte, auch die Konzentration des Essigions parallel damit, und zwar unter Bildung von essigsaurem Kalium, eine Zunahme erfahren müsste, was nur bei entsprechender Abnahme der Konzentration der nicht dissociierten Essigsäure erfolgen könnte. Es ist naheliegend, dass die Gesamtheit dieser Variationen mit der oben erwähnten nach dem Guldberg-Waageschen Gesetz bestehenden Konstanz unvereinbar ist. Somit würde jede Änderung des Säuregehaltes unserer Lösung nur im Gegensatz zu diesem Gesetz erfolgen können.

Übrigens wird unter den Chemikern ein Satz angenommen, der — wenn auch bisher auf rein empirischer Grundlage ruhend — für einen allgemein anwendbaren gehalten wird. Nach demselben sollen die bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen stattfindenden Reaktionen in der Weise vor sich gehen, dass sie niemals eine totale Vermehrung der Molekeln und der im System vorhandenen freien Ionen bedingen. Bei Betrachtung eines ganz ähnlichen Falles hatte Bohdan von Szyszkowski[1]) die Gelegenheit, die nämliche Erfahrung zu machen und zu demselben Schluss zu gelangen.

Von einem ganz andern Standpunkte und von rein thermodynamischen Voraussetzungen ausgehend, gelang es J. J. van Laar[2]) den Nachweis zu liefern, dass die nach Zusatz von KCl zu einer Essigsäurelösung durch Austausch gebildeten Mengen von Salzsäure und Kaliumacetat ganz unabhängig sind von der Menge des hinzugesetzten Chlorkaliums.

Wenn man aber auch den klassischen Standpunkt hierbei aufgibt, so müssen wir doch daran erinnern, dass Sv. Arrhenius[3]) bereits seit vielen Jahren grundlegende Untersuchungen über die Wirkung der Neutralsalze auf schwache Säuren durchgeführt hat und hierbei zu dem Schlusse gekommen ist, dass die Affinitätskonstante dieser letzteren durch Zusatz von starken Elektrolyten bedeutende Zunahmen erfährt. Aus dieser Erscheinung liesse sich erklären, warum diese Elektrolyte bei den starken und mittelstarken Konzentrationen dem Verdünnungsgesetz nicht folgen, eine Anschauung, die in dem neuerdings von Sv. Arrhenius[4]) selbst gelieferten Nachweis seine Bestätigung findet. Nach diesem Nachweis befolgen auch die stark dissociierten Elektrolyte — vorausgesetzt, dass sich dieselben in einem Zustand von äusserster Verdünnung befinden — das Ostwaldsche Gesetz. In Einklang mit diesen Anschauungen zeigten sich G. N. Lewis[5]) und Bohdan von Szyszkowski[6]), endlich ist jüngst von P. Walden[7]) der für unser Thema hochwichtige Umstand ins Licht gestellt worden, dass die dielektrische Konstante der Lösungsmittel infolge Zusatz von Elektrolyten zunimmt.

Es ergibt sich aus all dem, dass vom klassischen Standpunkte der Gleichgewichtslehre aus die Gegenwart eines Salzes von starker Säure

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 269 (1910).
[2]) Lehrbuch der mathematischen Chemie. S. 60 (1901).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 31, 197 (1899).
[4]) Meddelanden f. K. Vetenskapsakademie Nobelinstitut Bd. 2 No. 42 (1913).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 190 (1906).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie 63, 421 (1908) und 78, 426 (1912).
[7]) Bulletin de l'Acad. Imper. des Sciences de St. Petersburg (1912) p. 305 et 1055.

und Base in der wässerigen Lösung einer schwachen Säure die Acidität der Lösung nicht erhöhen sollte. Was aber von dieser Lehre nicht berücksichtigt und von hervorragenden Forschern vielfach für wahrscheinlich oder auch für ohne weiteres nachweisbar gehalten wird, ist die Möglichkeit, dass unter solchen Umständen die Affinitätskonstante der Säure eine Zunahme erfährt.

Nachstehend sind die experimentell erzielten Resultate angeführt.

Tabelle 6.

Substrat: CH_3COOH 0·2-norm.

Nr.	Neutralsalz	Normalität des Neutralsalzes	E. K. der Kette	$E^0 - E$	$n = \frac{[H_0^{\cdot}]}{[H^{\cdot}]}$
1	*KCl*	0·070	— 0·8280	0	1
2	„	0·700	— 0·8352	+ 0·0072	1·14
3	„	1·400	— 0·8375	+ 0·0095	1·18
4	„	2·000	— 0·8375	+ 0·0105	1·20
5	*NaCl*	0·097	— 0·8259	0	1
6	„	0·970	— 0·8280	+ 0·0021	1·04
7	„	2·000	— 0·8245	— 0·0014	0·98
8	„	2·910	— 0·8206	— 0·0053	0·91
9	*LiCl*	0·149	— 0·8214	0	1
10	„	1·492	— 0·8106	— 0·0108	0·83
11	„	2·000	— 0·8072	— 0·0142	0·78
12	„	2·984	— 0·7970	— 0·0244	0·65
13	„	4·476	— 0·7803	— 0·0411	0·49
14	CH_3COONa	0·080	— 0·9141	0	1
15	„	0·789	— 0·9725	+ 0·0584	2·77
16	„	1·578	— 0·9946	+ 0·0805	4·06
17	„	2·000	— 0·9984	+ 0·0843	4·33
18	„	2·367	— 1·0007	+ 0·0866	4·52

In der Absicht, das Leitvermögen der essigsauren Lösung zu erhöhen, habe ich es für notwendig gehalten, eine gewisse Menge von Neutralsalzen auch bei jenen elektrodischen Flüssigkeiten auszusetzen, die zur Bestimmung von E^0 dienen sollten, und welche bei Anwendung von starken Elektrolyten ohne alles Neutralsalz gelassen wurden.

Wie man sieht, wiederholt sich hier der nämliche Gang der Erscheinungen wie in den vorhergehenden Fällen; auch hier scheint der Zusatz eines Kalisalzes die Dissociation der Säure rückgängig zu machen, was um so interessanter ist, als in diesem Falle kein gemeinschaftliches Ion, das diesen Rückgang zu erklären vermöchte, anwesend ist. Vielmehr nimmt, wie sonst immer, bei Abnahme des Atomgewichtes des Metalls der vom Salze ausgeübte dissociierende Einfluss rasch zu. Be-

merkenswert ist hierbei der Umstand, dass der Wert des Verhältnisses n für eine Konzentration 2-norm. von *LiCl* ungefähr derselbe ist, sowohl bei Anwendung von Salzsäure als bei jener von Essigsäure, welche kein gemeinschaftliches Ion mit dem Neutralsalz hat. Es muss jedoch daran erinnert werden, dass die Variationen von n zuweilen das Ergebnis verschiedener Arten von entgegengesetzt wirkenden Kräften sind, über welche im vorliegenden Falle der scheinbar dissociierende Einfluss das Übergewicht erlangt. Durch Zusatz von Natriumacetat wird hingegen ein äusserst starker Rückgang des Dissociationsgrades der Essigsäure bedingt. Wird nun dem bei Messung Nr. 18 ermittelten Wert von E der bei Messung Nr. 1 gefundene gegenübergestellt — derselbe kann als jener Wert angesehen werden, der sich demjenigen am meisten nähert, den man bei gänzlicher Abwesenheit von Neutralsalz bekommen hätte —, so findet man, dass der Dissociationsgrad der Essigsäure unter diesen Umständen auf ein Zwanzigstel reinen normalen Wertes herabgesetzt ist, tatsächlich ist n in diesem Falle gleich 20·2 geworden.

Tabelle 7.

Substrat: *HCOOH* 0·2-norm.

Nr.	Neutralsalz	Normalität des Neutralsalzes	E. K. der Kette	$E^0 - E$	$n = \frac{[H_0^{\cdot}]}{[H^{\cdot}]}$
1	*KCl*	0·070	— 0·7979	0	1
2	„	0·700	— 0·8057	+ 0·0078	1·15
3	„	1·400	— 0·8062	+ 0·0083	1·16
4	„	2·000	— 0·8075	+ 0·0096	1·18
5	*NaCl*	2·000	— 0·7935	— 0·0044	0·93
6	*KBr*	2·000	— 0·8004	+ 0·0025	1·04
7	*LiCl*	0·149	— 0·7978	0	1
8	„	1·492	— 0·7854	— 0·0124	0·81
9	„	2·000	— 0·7801	— 0·0177	0·74
10	„	2·984	— 0·7669	— 0·0309	0·58
11	„	4·476	— 0·7463	— 0·0515	0·41
12	*HCOONa*	0·115	— 0·8830	0	1
13	„	1·145	— 0·9269	+ 0·0439	2·15
14	„	2·290	— 0·9531	+ 0·0701	3·39
15	„	3·435	— 0·9733	+ 0·0903	4·82

Alles, was wir bezüglich der Essigsäure gesagt haben, kann ebensogut für die Ameisensäure wiederholt werden.

Ich habe schliesslich es für zweckmässig gehalten, die üblichen Messungen der E. K. auszuführen und hierbei wässerige Lösungen eines Alkalihydrats als elektrodische Flüssigkeit zu verwenden. Bekanntlich ist die Ionenkonzentration des Wasserstoffs unter solchen Umständen

eine ausserordentlich geringe; es war somit sehr interessant, die Beschaffenheit und Stärke der Einwirkung von Neutralsalzen unter diesen Verhältnissen kennen zu lernen, die von den bei meinen vorhergehenden Versuchen obwaltenden, so bedeutend abweichen.

Tabelle 8.

Substrat: H_2O in einer 0·2-Normallösung von einem Metallhydroxyd.

Nr.	Metallhydroxyd 0·2-norm.	Zugesetztes Neutralsalz	Normalität der Neutralsalze	E. K.[1]) der Kette	$E^0 - E$	$n = \frac{[H_0^{\cdot}]}{[H^{\cdot}]}$
1	*LiOH*	—	—	— 1·4334	0	1
2	„	*LiCl*	1·492	— 1·4203	— 0·0131	0·80
3	„	„	2·984	— 1·4334	— 0·0259	0·64
4	„	„	4·476	— 1·3808	— 0·0526	0·40
5	„	„	2·000	— 1·4179	— 0·0155	0·76
6	*KOH*	—	—	— 1·4517	0	1
7	„	*KCl*	0·700	— 1·4519	+ 0·0002	1
8	„	„	1·400	— 1·4526	+ 0·0009	1·04
9	„	*KBr*	0·750	— 1·4512	— 0·0005	0·99
10	„	„	1·500	— 1·4516	— 0·0001	1
11	„	„	2·000	— 1·4523	+ 0·0006	1·03
12	„	*KCNS*	1·200	— 1·4513	— 0·0004	1
13	„	„	2·400	— 1·4515	— 0·0002	1
14	„	„	3·600	— 1·4522	+ 0·0005	1·02
15	„	—	—	— 1·4537	0	1
16	„	*KJ*	0·866	— 1·4528	— 0·0009	0·98
17	„	„	1·732	— 1·4580	+ 0·0043	1·08
18	„	„	2·000	— 1·4581	+ 0·0044	1·08
19	„	„	2·598	— 1·4591	+ 0·0054	1·11

Als Zwischenflüssigkeit habe ich bei diesen Messungen eine 3·50-Normallösung von *KCl* und hierauf eine solche 1·75-normal, gleichfalls von *KCl* verwendet. Ich bin so vorgegangen, wie dies von N. Bjerrum und S. P. L. Sörensen[2]) empfohlen wird, und wie ich selbst[3]) bereits getan hatte.

Wie aus obiger Tabelle hervorgeht, behält der Einfluss der Neutralsalze trotz der überaus starken Verdünnung, worin sich die Wasserstoffionen in stark basischen Lösungen befinden müssen, seine Merkmale noch immer, bei schwach wirksamen Salzen, wie eben die von mir verwendeten Kalisalze sind, schwanken die Werte von n ohne irgendwelche bestimmte Neigung um die Einheit herum. Bei den Lithiumhydratlösungen bleibt der Einfluss des *LiCl* auch quantitativ kon-

[1]) Die E. K. der Ketten ist mittels Extrapolation berechnet worden.

[2]) Compt. rend. des travaux du Labor. de Carlsberg, vol. 8, 1er Liv.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 55 (1912).

stanter, so dass für eine Normalität doppeltnormale Lösung dieses Salzes n 0·76 beträgt, ein Wert, den wir — von hierbei unvermeidlichen Schwankungen abgesehen — unter ähnlichen Umständen bereits gefunden haben, selbst dann, wenn man hierzu Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure verwendet, trotzdem bei dieser letztern Neutralsalz und Säure ein und dasselbe Ion enthielten.

Ich habe es schliesslich für zweckentsprechend gehalten, die E. K. einer folgendermassen zusammengesetzten Kette:

$-H_2$	0·9009-norm. $LiOH$	3·50-norm. KCl 1·75 „ „	0·9009-norm. KOH	H_2+

zu bestimmen.

Der hierbei für E gefundene Wert ist $-0·0131\ V$, woraus für n sich dann folgender Wert ergibt:

$$n = \frac{[H_k]}{[H_{Li}]} = 0·80.$$

Auch dieses Resultat stimmt mit dem bisherigen völlig überein, denn — wie immer sonst — scheint die Gegenwart des Lithiumions die Konzentration von $H^{\cdot}$ zu erhöhen.

Nachdem ich die Einwirkung der Neutralsalze auf das Wasserion durchgeprüft, habe ich den Versuch gemacht, die Natur dieser nämlichen Einwirkung auf das Silberion festzustellen. Dazu habe ich als Normalelektrode eine aus einer Chlorkaliumnormallösung hergestellte Kalomelelektrode und als Zwischenflüssigkeit die übliche gesättigte Lösung von NH_4NO_3 in Anwendung gebracht.

Die Metallelektroden bestanden aus galvanisch versilberten Platinelektroden, welche ungefähr zwei Stunden miteinander in Kurzschluss gelassen, sodann ausgiebig in fliessendem Wasser ausgespült und zwischen Fliesspapier abgetrocknet waren.

Die Polarität der gemessenen Ketten, sowie ihre Zusammensetzung ergibt sich aus nachstehendem Schema:

$+Ag$	0·2-norm. $AgNO_3$ $MeNO_3$	NH_4NO_3 gesättigte Lösung	Hg_2Cl_2 1-norm. KCl	$Hg-$

Die hierbei erzielten Resultate sind nun folgende, vgl. Tabelle 9, S. 682.

Wie daraus zu ersehen, ist in diesem Falle das Verhalten des Silberions ein ganz anderes wie das beim Ion des Kupfers, bzw. des Wasserstoffs beobachtete. Trotz der hohen Wasseraffinität der verwendeten Neutralsalze ist es nicht möglich gewesen, die Werte von n unter die Einheit herabzusetzen, ja, mit der Zunahme der Normalität des

Tabelle 9.

Substrat: $AgNO_3$ 0·2-norm.

Nr.	Neutral-salz	äq. Normalität des Neutral-salzes	E. K. der Kette	$E^0 - E$	$n = \frac{[Ag_0]}{[Ag']}$
1	—	—	+ 0·4707	0	1
2	$NaNO_3$	1·375	+ 0·4604	+ 0·0103	1·19
3	„	2·751	+ 0·4539	+ 0·0168	1·34
4	„	5·502	+ 0·4336	+ 0·0371	1·91
5	—	—	+ 0·4707	0	1
6	$Ca(NO_3)_2$	1·356	+ 0·4707	+ 0·0007	1·01
7	„	2·712	+ 0·4629	+ 0·0078	1·15
8	„	5·424	+ 0·4604	+ 0·0103	1·20
9	—	—	+ 0·4691	0	1
10	$Mg(NO_3)_2$	1·214	+ 0·4672	+ 0·0019	1·03
11	„	2·428	+ 0·4587	+ 0·0104	1·19
12	„	3·642	+ 0·4568	+ 0·0123	1·24
13	„	4·856	+ 0·4454	+ 0·0237	1·51

Neutralsalzes nimmt regelmässig auch n zu. Wenn es auch möglich ist, festzustellen, dass der durch Natriumnitrat bedingte Rückgang des Dissociationsgrades von $AgNO_3$ ein weit stärkerer ist, als der durch das Calcium bzw. Magnesiumnitrat bewirkte, so dürfte dies — doch wenigstens teilweise — auf den verschiedenen Dissociationsgrad dieser Salze zurückzuführen sein. Höchst wahrscheinlich ist es aber doch immerhin, dass auch hier zusammentreffende, gegenseitig sich verdeckende Wirkungen verschiedener Natur eine Rolle spielen. Ich habe es für zweckmässig erachtet, in dieser Richtung eine Reihe von Messungen durchzuführen, und hierzu Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung als Substrat zu verwenden. Die hierbei zwischen dem metallischen Silber und der Lösung entstehende Potentialdifferenz ist an nachstehendes Gleichgewicht gebunden:

$$Ag(NH_3)_2^{\cdot} \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 2\,NH_3,$$

da in bezug auf den elektrolytischen Lösungsdruck des metallischen Silbers nur die einfachen Ionen $Ag^{\cdot}$ wirksam sind. Offenbar müssen alle jene Momente, die in der Lösung eine Veränderung der Konzentration des freien Ammoniaks zur Folge haben, auch entsprechend die zustande kommende Potentialdifferenz zwischen dem metallischen Silber und der Lösung, worin dieses letztere getaucht ist, beeinflussen. Eine Bestätigung fand dies durch Bodländers[1]) und Eulers[2]) Untersuchungen, bei denen mittels verschiedener Methoden, hauptsächlich aber mit Hilfe der elektrometrischen, die Gleichgewichtskonstante:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 597 (1902).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1854 und 2878 (1903).

$$K = \frac{[Ag^{\cdot}][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^{\cdot}]}$$

bestimmt wurde.

Ziemlich übereinstimmend fanden diese Autoren um 6·6· 10^{-8} sich bewegende Werte. Bei meinen Untersuchungen habe ich zum Beispiel nachträglich zur ammoniakalischen $AgNO_3$-Lösung auch Lithium-,Calcium- und Zinksalze hinzugefügt. Die beiden ersten zeigen in wässeriger Lösung eine nur geringe Neigung zur Bildung von Ammoniakaten, während das Zinksalz ein solches bildet, dessen Beständigkeit eine weit grössere ist, als die des Silberammoniakates selbst[1]).

Es geht nun aus dem bisher Dargelegten deutlich hervor, dass ich bei diesen Messungen solche experimentelle Verhältnisse geschaffen habe, die es gestatten, einen Vergleich zwischen dem von einem Neutralsalz in einer wässerigen Lösung auf ein Hydrat und dem von ihm auf ein Ammoniakat ausgeübten Einfluss anzustellen.

Ich habe hierbei der zu untersuchenden Silberelektrode eine in eine 0·1-norm. Silbernitratlösung tauchende, gleichfalls aus Silber bestehende Elektrode gegenübergestellt. Die Zusammensetzung solcher Ketten und deren Polarität geht aus folgendem Schema hervor:

$-Ag$	x-norm. $AgNO_3$ y-norm. NH_3 Neutralsalz	NH_4NO_3	0·1-norm. $AgNO_3$	$Ag+$

In nachstehender Tabelle sind die bei diesen Messungen erzielten Resultate angegeben. Vgl. Tabelle 10, S. 684.

Wie ersichtlich, wird durch das Lithiumnitrat die Konzentration des Silberions herabgesetzt, weshalb bei Zunahme der Normalität dieses Salzes n regelmässig zunimmt. Das gleiche wird vom Calciumnitrat bewirkt, doch erreicht n in diesem Falle ein Maximum, bei zunehmender Konzentration des Neutralsalzes zeigt es dann deutlich das Bestreben wieder abzunehmen, wobei es jedoch stets grösser als eins bleibt. Mit Zinksulfat hingegen, einer eine grössere Affinität zu Ammoniak aufweisenden Substanz, nimmt zuerst n zu, erreicht sodann eins, um schliesslich kleiner als eins zu werden. Bei den letzten Messungen, bei denen das Substrat zwanzigmal stärker verdünnt ist, als dies bei den vorhergehenden der Fall war, findet sich eine nennenswerte Zunahme von sämtlichen entsprechenden Werten von n.

Es hängt nun also — was wir übrigens auch ohne weiteres erwarten durften — die Wirkung der Neutralsalze auf die scheinbare

[1]) Aus **Abeggs** Handbuch d. anorg. Chemie Bd. III, Abt. 3, S. 78.

Tabelle 10.

Substrat: $Ag(NH_3)_2NO_3$.

Nr.	Neutral-salz	äq. Normalität des Neutralsalzes	Normalität des Substrats	Normalität des Ammoniaks	E. K. der Kette	$E^0 - E$	$n = \frac{[Ag^{\cdot}_0]}{[Ag^{\cdot}]}$
1	—	—	0·08	1·960	— 0·4670	0	1
2	$LiNO$	4·500	0·08	1·960	— 0·4758	+ 0·0088	1·17
3	—	—	0·08	1·784	— 0·4078	0	1
4	$LiNO$	3·000	0·08	0·784	— 0·4170	+ 0·0092	1·16
5	id.	5·900	0·08	0·784	— 0·4220	+ 0·0142	1·28
6	—	—	0·08	0·392	— 0·3629	0	1
7	$Ca(NO_3)_2$	1·356	0·08	0·392	— 0·3731	+ 0·0102	1·19
8	id.	2·712	0·08	0·392	— 0·3774	+ 0·0145	1·29
9	„	4·068	0·08	0·392	— 0·3770	+ 0·0140	1·28
10	„	5·966	0·08	0·392	— 0·3745	+ 0·0116	1·22
11	—	—	0·08	2·170	— 0·4592	0	1
12	$Ca(NO_3)_2$	1·356	0·08	2·170	— 0·4696	+ 0·0104	1·20
13	id.	2·712	0·08	2·170	— 0·4670	+ 0·0078	1·15
14	„	4·882	0·08	2·170	— 0·4692	+ 0·0100	1·19
15	—	—	0·08	3·740	— 0·5084	0	1
16	$ZnSO_4$	0·268	0·08	3·740	— 0·5108	+ 0·0024	1·04
17	id.	0·668	0·08	3·740	— 0·5063	— 0·0021	0·96
18	„	0·936	0·08	3·740	— 0·4968	— 0·0116	0·82
19	„	1·336	0·08	3·740	— 0·4846	— 0·0236	0·66
20	—	—	0·004	3·740	— 0·5556	0	1
21	$ZnSO_4$	0·268	0·004	3·740	— 0·5609	+ 0·0053	1·10
22	id.	0·668	0·004	3·740	— 0·5595	+ 0·0039	1·07
23	„	1·936	0·004	3·740	+ 0·5577	+ 0·0021	1·04
24	„	1·336	0·001	3·740	— 0·5556	— 0·0123	0·81

Konzentration der einfachen Ionen $Ag^{\cdot}$ in den ammoniakalischen Lösungen von $AgNO_3$ innig zusammen mit ihrer Affinität zum Ammoniak, welch letztere zunimmt, wenn man von den Lithiumsalzen zu denen des Calciums und des Zinks übergeht.

Wenn wir nun das bezüglich der scheinbar dissociierenden Einwirkung der Neutralsalze verschiedener Wasseraffinität auf die Kupfersalze und auf die Säuren Wahrgenommene in Betracht ziehen, so müssen wir sagen, dass mutatis mutandis das Gesamtbild der Neutralsalzwirkung keine Änderung erfährt, wenn man diese Salze nicht auf die Hydrate, sondern, unter entsprechenden Versuchsbedingungen, auf die Ammoniakate einwirken lässt.

Zusammenfassung.

Wie man bereits gesehen, haben die in vorliegender Mitteilung angegebenen Versuche Resultate ergeben, die teils mit den in der ersten

Mitteilung beschriebenen genau übereinstimmen, teils von denselben bedeutend abweichen.

Der von den Neutralsalzen auf den scheinbaren Dissociationsgrad der Säuren ausgeübte Einfluss hat sich analog dem für die Kupfersalze ermittelten herausgestellt. Wenn man nämlich die Kationen der verwendeten Neutralsalze nach abnehmender dissociierender Wirkung ordnet, so gelangt man in beiden Fällen zu derselben Serie, während aber für Cupriisalze der Einfluss der Neutralsalze mit der Konzentration des Substrats rasch zunimmt, scheint derselbe für die Säuren anfangs davon ganz unabhängig zu sein, und nur bei Anwendung von Lösungen, die äusserst geringe Mengen von Wasserstoffionen enthalten, wird es möglich, bei den Werten von n manche Variationen im gleichen Sinne festzustellen, die aber sehr oft als innerhalb der Grenzen von Versuchsfehlern liegend angesehen werden können. Da aber andererseits kein Zweifel darüber bestehen kann, dass der aufgefundene Einfluss die Resultierende verschiedener teils im gleichen Sinne mit dem scheinbar dissociierenden Einfluss, teils gegen denselben wirkender Momente ist, so wird es — vorläufig wenigstens — nicht möglich sein, zu entscheiden, auf welchen Faktor die wahrgenommenen Variationen zurückzuführen sind.

Wir können uns schon jetzt dahin aussprechen, dass auch bei dieser zweiten Untersuchung keine Tatsache festgestellt wurde, welche die Annahme zu stützen vermöchte, es werde von den freien Ionen eine wahre und eigentliche dissociierende Wirkung auf die nicht dissociierten Moleküle der Elektrolyte ausgeübt. Was aber die Silbersalze anbetrifft, so weichen in ihrem Gange die wahrgenommenen Erscheinungen von den bisher beobachteten entschieden ab, nur bei der Verbindung $Ag(NH_3)_2NO_3$ erinnert die von den Neutralsalzen auf die Konzentration der Ag-Ionen bezüglich der Affinität derselben zum Ammoniak ausgeübte Wirkung genau an die Beeinflussung der scheinbaren Konzentrationen der Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $H^{\cdot}$ durch die verschiedenen wasserverwandten Neutralsalze.

Bevor ich aber die bisher erzielten Resultate einer Erörterung unterziehe und die Möglichkeit einer Erklärung derselben durch die Annahme des Vorhandenseins der Hydrate in Lösung sicherstelle, möchte ich meine Untersuchungen in der bisherigen Richtung und auch nach andern zu derselben parallel laufenden ausdehnen.

Parma, Institut für allgemeine Chemie der K. Universität.
Mai 1914.

Über elektrolytische Vorgänge an Diaphragmen.

Teil I. Die Neutralitätsstörung.

Von

Albrecht Bethe und Theodor Toropoff.

(Aus dem physiologischen Institut zu Kiel.)

(Mit 17 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 5. 14.)

Einleitung.

Dass an der Grenze einer Elektrolytlösung und eines eingeschalteten Diaphragmas Konzentrationsänderungen des Elektrolyten bei Anlegung einer elektrischen Potentialdifferenz auftreten können, ist bereits mehrfach beobachtet worden [1]).

Der eine von uns hat vor einigen Jahren [2]) den bekannten Erscheinungen einige neue Beobachtungen hinzufügen können:

1. In neutralen Lösungen tritt auf der einen (Plus-)Seite Alkalibildung, auf der andern (Minus-)Seite Säurebildung ein [3]).

2. Die Natur des zugesetzten Elektrolyten übt einen wesentlichen Einfluss auf die Schnelligkeit dieser Neutralitätsstörung aus.

3. Wenn in neutraler oder alkalischer Lösung das eine Ion, z. B. das Anion eines Salzes eine Konzentrationszunahme auf der Kathodenseite des Diaphragmas zeigt, so kann diese Zunahme in saurer Lösung auf die Anodenseite hinübergehen. An der Konzentrationsänderung beteiligen sich also nicht nur die Ionen des gelösten Elektrolyten, sondern auch in hervorragendem Masse die Ionen des Wassers, und andererseits üben die *H*- resp. *OH*-Ionen der Ausgangslösung auf den Grad und die Richtung der Konzentrationsänderungen der übrigen Ionen einen ausschlaggebenden Einfluss aus.

4. Die Wasserbewegung (Elektroendosmose) ist der Konzentrationsänderung gleichgerichtet. Findet die Konzentrationszunahme an der

[1]) Hittorf: Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 9, 613 (1901).

[2]) Bethe, Zentralbl. f. Physiol. 23, 1909. Nr. 9. — Internation. Physiol. Kongress. Wien 1910. — Münch. medizin. Wochenschr. 1911. Nr. 3.

[3]) Die Neutralitätsstörung wurde mit Indikatoren oder mit der Gaskette nachgewiesen.

Minusseite des Diaphragmas statt, so geht der Wasserstrom mit dem positiven Strom; tritt sie auf der Plusseite ein, so bewegt sich das Wasser mit dem negativen Strom.

Über das Wesen der Konzentrationsänderungen an Membranen existieren zurzeit noch keine klaren Vorstellungen. Erscheinungen ähnlicher Natur wurden von Nernst und Riesenfeld[1]) an der Grenze von wässeriger Lösung und einem andern Lösungsmittel, z. B. Phenol beobachtet, nachdem sie aus der theoretischen und rechnerisch durchgeführten Überlegung, dass die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des gelösten Salzes in einem andern Lösungsmittel anders sein müssten als in Wasser, die Notwendigkeit solcher Konzentrationsänderungen an der Grenze postuliert hatten. Im Einklang mit dieser Theorie führten Konzentrationsdifferenzen zu beiden Seiten des zweiten Lösungsmittels zur Ableitung nicht unerheblicher Potentialdifferenzen, deren Grösse aber nicht vollkommen mit der theoretisch erwarteten übereinstimmten. Dies beruht vielleicht zum Teil darauf, dass eine mögliche Beteiligung der Ionen des Wassers an dem Prozess nicht in Rücksicht gezogen wurde.

Nachdem nämlich bereits Cremer[2]) erhebliche Spannungsdifferenzen zu beiden Seiten einer nicht wässerigen Phase bei ungleicher H-Ionenkonzentration der anliegenden wässerigen Lösung gefunden hatte, lehrten uns Versuche von Haber und Klemensiewicz[3]), dass solche Phasengrenzkräfte durch Ungleichheit der H-Ionenkonzentration immer dann zustande kommen müssen und wirklich zustande kommen, wenn in der zweiten Phase die Konzentration der H- resp. OH-Ionen konstant bleibt, oder ähnliche Bedingungen in ihr erfüllt sind. Die Umkehrung ergibt, dass bei Einschaltung einer geeigneten zweiten Phase und Anlegung einer Potentialdifferenz entgegengesetzte Konzentrationsänderungen der H-Ionen zu beiden Seiten derselben auftreten müssen.

Danach könnte man geneigt sein, alle die von uns untersuchten Diaphragmen lediglich als zweites Lösungsmittel im Sinne von Nernst und Riesenfeld oder als zweite Phase im Sinne von Haber und Klemensiewicz aufzufassen. Konzentrationsänderung und Wasserbewegung wären bei dieser Auffassung durch neue Werte der Beweglichkeit der Ionen und neue Werte für die Hydratation derselben zu erklären, und man hätte die beobachteten Erscheinungen vollkommen von den elektroendosmotischen Prozessen an Tonplatten usw. zu trennen.

[1]) Ann. der Physik [4] 8, 600 (1902).
[2]) Zeitschr. f. Biologie 47, 1 (1906).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 385 (1909).

Der Charakter einiger unserer Diaphragmen (Gelatine, Schweineblase, Kollodium, Pergament usw.) ist aber dieser Auffassung nicht günstig, denn es erscheint wenig wahrscheinlich, dass z. B. durch den blossen Gehalt von wenigen Prozent Gelatine die relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen wesentlich verändert werden sollte [1]). Man kann zwar formal von einer Veränderung der Wanderungsgeschwindigkeiten auch in diesem Fall sprechen, aber es ist nicht wahrscheinlich, dass das eingeschaltete Diaphragma hierbei die Rolle eines „Lösungsmittels" spielt. Es erscheint dies sogar ausgeschlossen, weil die scheinbaren Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen im Diaphragma keine konstante und unabhängige Grösse besitzen, sondern, wie in der nächsten Arbeit gezeigt werden wird, je nach der Art der konkurrierenden Ionen voneinander abhängig sind. Auch Hittorf [2]) hat sich entgegen der Auffassung von Nernst und Riesenfeld in dem Sinne ausgesprochen, dass Membranen (tierische) nicht als zweites Lösungsmittel aufgefasst werden könnten, weil in ihnen das Lösungsmittel ebenfalls Wasser sei.

Die Tatsache, dass Konzentrationsänderungen des Neutralsalzes und Störung der Neutralität auch an solchen Diaphragmen gefunden wurden, welche aus feinen Porensystemen bestehen (Retortenkohle, Tonplatten) [3]) und daher die typischen Erscheinungen der Elektroendosmose zeigen, weist darauf hin, dass die Erklärung unserer Erscheinungen wie die der Elektroendosmose auf kapillarelektrischem Gebiete zu suchen ist. Obwohl es der Meinung von Helmholtz [4]) widerstrebt, die Wasserbewegung an tierischen Membranen mit derjenigen an Tonplatten zusammenzustellen, weil ihm isolierende Eigenschaften der Porenwände bei den erstern zu fehlen schienen [5]), so spricht doch der Charakter der beobachteten Erscheinungen sehr für diese Zusammengehörigkeit.

---

[1]) Dieser Annahme widerspricht bereits die Tatsache, dass die Leitfähigkeit bei Gelatinegallerten von geringem Gelatinegehalt nur wenig geringer gefunden wird als in wässerigen Lösungen (Levi, zitiert nach Winkelmann, Handbuch d. Physik 4, 431). Erst bei hohen Konzentrationen sinkt sie stärker ab. [Tietzner-Hennig: Wied. Ann 35, 467 (1888) u. Lüdeking: ebenda 37, 172 (1889)].

[2]) Ann. d. Physik [4] 9, 243 (1902). In einigen andern Punkten weicht unsere Auffassung der Vorgänge wesentlich von der Hittorf's ab.

[3]) Siehe auch die Erscheinungen der Stenolyse; Braun, Wied. Ann. 42, 450 (1891) u. 44, 473 (1891).

[4]) Wissenschaftliche Abhandlungen 1, 887.

[5]) Tietzen-Hennig (Wied. Ann. 35, 467 (1888) betrachtet mit Neutralsalzlösung durchtränkte Gelatine als heterogenen Körper aus leitender und nichtleitender Substanz und führt verschiedene Argumente für die Richtigkeit dieser Auffassung an. In ähnlichem Sinne auch Bechhold u. Ziegler [Ann. d. Physik 20, 917 (1906)].

Es sei in diesem Zusammenhang besonders an die Beobachtungen von Perrin[1]) über die Elektroendosmose an Diaphragmen aus verschiedenartigem anorganischen Material und ihre Abhängigkeit von der Reaktion der Lösung und der Art des gegenwärtigen Neutralsalzes erinnert. In saurer Lösung bewegte sich das Wasser mit dem negativen, in alkalischer Lösung mit dem positiven Strom. Die Grösse der Wasserbewegung und die Lage des Umschlagspunktes war aber ausser von der Natur des Diaphragmas auch sehr wesentlich von der Art der gleichzeitig anwesenden andern Ionen abhängig[2]).

Übereinstimmend hiermit fanden wir bei unsern Diaphragmen aus Gelatine usw. nicht nur die gleichen Abhängigkeitsverhältnisse für die Wasserbewegung, sondern auch für die Konzentrationsänderungen, d. h. wenn die Wasserbewegung umkehrte, so ging auch der Ort der Konzentrationszunahme auf die andere Seite herüber, und fast bei derselben H-Ionenkonzentration, bei welcher die Wasserbewegung fehlte, trat auch keine Konzentrationsänderung ein[3]). Konzentrationsänderung und Wasserbewegung müssen also in einem ursächlichen Zusammenhang miteinander stehen, und die Erscheinungen an Gallerten können von denen an porösen Diaphragmen aus isolierendem Material nicht getrennt werden.

Wir fassen daher alle von uns untersuchten Diaphragmen als Systeme von Porenkanälen auf. Ein durch dieselbe hindurchgeschickter

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 2, 661 (1904).

[2]) Auf Grund der Perrinschen Arbeiten hat bereits Girard (Compt. rend. Acad. franc. 1909 [19. Febr. u. 3. Mai] u. 1910 [4. Juli] — Public. de la soc. de chimie physique T. III. 1912) das Problem von einer andern Seite her in Angriff genommen. Er fand, wie schon vor ihm Cybulski (Bull. de l'Acad. des sciences de Cracovie 6, 662 [1903]. Cybulski et Borkowski ibid. 12, 660 [1909]) festgestellt hatte, dass sich das Potential einer neutralen Konzentrationskette durch Einschaltung einer Membran wenig ändert, während dies in hohem Masse der Fall ist, wenn eine der an die Membran grenzenden Lösungen mehr H-, resp. OH-Ionen enthält als die andere. Dieser Einfluss durch die H- und OH-Ionen wird durch die gleichzeitig anwesenden Salzionen je nach ihrer Ladung und Wertigkeit ganz im Sinne Perrins modifiziert. Weiterhin fand er, dass die Diffusion der Neutralsalze durch Gelatinemembranen durch H- und OH-Ionen stark beeinflusst wird. — Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von Dr. J. Parnas, über die wir brieflich, mit der Erlaubnis sie zu erwähnen, orientiert sind, lassen aber die Versuche Girards noch eine andere Deutung zu. Wir werden diese Dinge besonders deshalb vorläufig nicht weiter diskutieren, weil nach Parnas nur eiweissartige Diaphragmensubstanzen im angegebenen Sinne verändernd auf das Potential der Kette einwirken, während wir Konzentrationsänderungen und im besonderen auch Neutralitätsstörungen nicht nur an Eiweiss, Schweineblase und Gelatine, sondern auch an Agar-Agar, Kollodium, Pergament, Kohle, Tonplatten usw. erhielten.

[3]) Genauer in einer später folgenden Publikation zu beschreiben.

elektrischer Strom fliesst also nicht wie in dem zuerst erörterten Fall durch eine zweite Phase hindurch, sondern längs derselben, indem er die Poren, nicht aber das nichtleitende Wandmaterial durchsetzt. Aus den Helmholtzschen Überlegungen lässt sich das, was beim Durchleiten eines Stromes an Änderungen eintritt, nur zum Teil ohne neue Annahmen ableiten: Nach Helmholtz besteht zwischen einer an der Porenwand liegenden Flüssigkeitsschicht und dem flüssigen Inhalt eine Potentialdifferenz, welche es bewirkt, dass bei Anlegung eines äussern Potentialgefälles der Poreninhalt zur ungleichnamigen Elektrode hinwandert. Die Ausflussmenge ist nun nach Helmholtz[1]):

$$U_1 = \frac{Q \, . \, A \, . \, \varepsilon}{4\pi \, . \, L \, . \, k^2}$$

worin Q den Querschnitt, A die elektromotorische Kraft, ε das Potential der elektrischen Doppelschicht, L die Dicke des Diaphragmas und k^2 die Konstante der innern Reibung bedeutet.

In dieser Formel ist eine Bewegung des ganzen flüssigen Poreninhaltes, nicht aber eine Bewegung einzelner Flüssigkeitsteile vorausgesetzt. Dass eine solche Bewegung einzelner Flüssigkeitsteile stattfindet, geht aber aus dem Eintritt von Konzentrationsänderungen und aus dem Auftreten von Alkali und Säure an den Diaphragmagrenzen hervor.

Die jetzt gebräuchliche Vorstellungsweise erblickt die Ursache der elektrischen Doppelschicht in einer Beladung der Porenoberfläche mit Ionen, welche der anhaftenden Flüssigkeitsschicht ihre Ladung verleihen, während der freien, im Innern beweglichen Flüssigkeit durch die in ihr zurückbleibenden Ionen die entgegengesetzte Ladung erteilt wird. Die Stromleitung durch das Diaphragma kann unter diesen Voraussetzungen nur durch die im Innern des Poreninhalts freibeweglichen Ionen besorgt werden, während in der ausserhalb des Diaphragmas befindlichen, freien Flüssigkeit auch diejenigen Ionensorten am Elektrizitätstransport beteiligt sind, welche im Diaphragma an der Wand festgehalten werden. Die Folge davon muss sein, dass die frei beweglichen Ionensorten im Diaphragma eine relativ erhöhte, die festgehaltenen dagegen keine oder eine sehr verminderte Beweglichkeit besitzen, und dies wieder muss zu entgegengesetzten Konzentrationsänderungen an den Grenzen des Diaphragmas führen[2]).

---

[1]) Wied. Ann. 7, 384 (1879).

[2]) Diese Auffassung ist derjenigen verwandt, welche Cohen [Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 651 (1898)] für die Elektrostenolyse entwickelt hat, und welche in ihren Grundlagen auf die Ostwaldsche Idee des Ionensiebes zurückgeht [Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 715 (1890)].

Die Wasserbewegung wird man nicht mehr (oder wenigstens nicht allein) auf eine Ladung der gesamten in den Poren befindlichen Flüssigkeitsmenge zurückführen, sondern unter Zugrundelegung der Hydratationstheorie mit derjenigen Wassermenge in Zusammenhang bringen, welche die einzelnen Ionen mit sich schleppen. Im einfachsten Fall können wir folgendes annehmen: Die Wassermenge, welche alle Anionen der freien Flüssigkeit als Hydratationswasser mit sich führen, sei gleich derjenigen, welche durch die Gesamtheit der Kationen in der entgegengesetzten Richtung transportiert wird. Dann würde ohne eingeschaltetes Diaphragma kein Wassertransport stattfinden. Würden nach Einschaltung des Diaphragmas alle Anionen an dessen Poren festgehalten, so würde als elektroendosmotisch übergeführte Wassermenge diejenige zutage treten, welche den im Diaphragma allein beweglich gedachten Kationen anhaftet. Findet schon ohne Diaphragma ein Wassertransport in der einen oder andern Richtung statt, so wird sich nach dessen Einschaltung ein additives Verhältnis ergeben. Wasserbewegung und Konzentrationsänderung sind danach unlöslich miteinander verbunden, wie es unsere Versuche in der Tat zeigen.

Die Ladung der festliegenden, flüssigen Wandschicht kann man sich entweder durch Adsorption[1]) oder in geeigneten Fällen, z. B. bei Eiweiss, Gelatine usw., durch Dissociation des Wandmaterials zustandekommend denken. Die Natur der Eiweisskörper als amphotere Elektrolyten ergibt für diese besonders klare Vorstellungsmöglichkeiten[2]), während man sich bei andern Materialien, z. B. Kollodium, an die noch wenig geklärten Hypothesen der Adsorption zu halten hätte. Prinzipiell kommt beides auf das gleiche hinaus. Man wird in beiden Fällen den $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen eine hervorragende Rolle bei dem Prozess der Aufladung der Wand zuschreiben müssen; aber auch die Ionen der zugesetzten Neutralsalze werden einen ausschlaggebenden Einfluss ausüben können. Bei positiver Aufladung der benetzenden Wandschicht wird man in dieser unbeweglichen oder weniger beweglichen Flüssigkeitsschicht vorzugsweise Kationen gelegen sein lassen und im Innern der Poren Anionen als beweglich annehmen. Das Umgekehrte würde bei negativer Aufladung der Wandschicht der Fall sein[3]).

---

[1]) Freundlich, Kapillarchemie S. 245 (1909) und Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 385 (1912).

[2]) Pauli, Pflügers Arch. 136, 488 (1910).

[3]) Eine entsprechende Auffassung wird nach unserer Meinung auch für die Veränderung des Potentials von Konzentrationsketten mit eingeschaltetem Diaphragma zu gelten haben. Wenn Cybulski (Bull. de l'Acad. de Cracovie, 1903 u. 1909) für diese die Nernst-Riesenfeldsche Formel anwandte, so musste er zu unwahr-

Eine allgemeine Vorstellung über die Art der zu erwartenden Konzentrationsänderungen erhält man durch folgende Überlegungen:

Es sei ein Elektrolyt mit dem Anion A und dem Kation Q in Wasser gelöst, und diese Lösung befinde sich mit dem Diaphragma im Verteilungsgleichgewicht. In der benetzenden Wandschicht der Poren seien eines dieser Ionen oder ein Ion des Wassers oder mehrere Ionen mehr oder weniger festgehalten. Dadurch wird die relative Beweglichkeit der übrigbleibenden Ionen im Innern der Poren vergrössert. Lassen wir jetzt eine Elektrizitätsmenge von einem Faraday durch freie Flüssigkeit und Diaphragma hindurchgehen, und bezeichnen wir das Produkt aus der Konzentration jedes Ions und seiner relativen Beweglichkeit dividiert durch die Summe der Produkte für alle Ionen des gleichen Querschnitts in der freien Flüssigkeit mit den Buchstaben m, n, a und b und im Diaphragma mit m_1, n_1, a_1 und b_1, so werden sich an dem Elektrizitätstransport die vier Ionen[1]) in folgender Weise beteiligen:

Freie Flüssigkeit:	Diaphragma:
$mQ^{\cdot}$	$m_1Q^{\cdot}$
$nH^{\cdot}$	$n_1H^{\cdot}$
aA'	a_1A'
bOH'	b_1OH'

Da durch jeden Querschnitt die gleiche Elektrizitätsmenge gehen muss, so ergibt sich die Bedingung:

$$m + n + a + b = m_1 + n_1 + a_1 + b_1 = 1. \tag{1}$$

Nehmen wir weiter an, dass die Elektroden vom Diaphragma weit entfernt sind, so dass in einer mittlern Zone die Konzentration konstant bleibt, so können wir die Vorgänge an den Elektroden vernachlässigen und die Veränderung an den Diaphragmengrenzen für sich betrachten.

scheinlichen Resultaten über die Beweglichkeiten der Ionen in Gelatine usw. gelangen. Tatsächlich differieren seine Werte sehr erheblich von den von Dennison [Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 575 (1903)] mit direkteren Methoden für Gelatine bestimmten. Selbst dann, wenn Gelatine als zweites Lösungsmittel aufgefasst werden könnte, wäre die Nernst-Riesenfeldsche Formel zur Berechnung der Ionenbeweglichkeiten nicht anwendbar, da eine Vernachlässigung der Grösse m_2 in der Diffusionsgleichung $\frac{m_1}{m_2} = k\sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ bei den Fällen Cybulskis nicht zulässig erscheint. Ferner ist bei Nernst-Riesenfeld der Teilungskoeffizient als unabhängig von der Konzentration vorausgesetzt. Diese Annahme ist für Gelatine usw. nicht zulässig, da hier die Verteilung nach den Gesetzen der Adsorption und nicht nach dem Henrischen Gesetz vor sich gehen wird.

[1]) Es können auch beliebig mehr Ionen in Betracht gezogen werden.

Ziehen wir jetzt die Bilanz für eine Grenzschicht, und zwar für die Plusgrenze, so ergibt sich folgendes:

Die Grenze gewinnt aus der freien Flüssigkeit $mQ^{\cdot}$ und $nH^{\cdot}$, aus dem Diaphragma a_1A' und b_1OH', und sie verliert an die freie Flüssigkeit aA' und bOH', an das Diaphragma $m_1Q^{\cdot}$ und $n_1H^{\cdot}$.

	Freie Flüssigkeit	Diaphragma
	$+mQ^{\cdot} \rightarrow$	$\rightarrow -m_1Q^{\cdot}$
$+$Pol	$+nH^{\cdot} \rightarrow$	$\rightarrow -n_1H^{\cdot}$
	$-aA' \leftarrow$	$\leftarrow +a_1A'$
	$-bOH' \leftarrow$	$\leftarrow +b_1OH'$

Das ergibt als Bilanz für die Plusgrenze:

$$B_+ = (m - m_1)\,Q^{\cdot} + (a_1 - a)\,A' + (n - n_1)\,H^{\cdot} + (b_1 - b)\,OH'. \quad (2)$$

Oder zu Molekülen zusammengefasst:

$$\alpha)\quad \left.\begin{aligned} B_+ = (m-m_1)QA + (b_1-b)H_2O + [(a_1-a)-(m-m_1)]\,A' \\ + [(n-n_1)-(b_1-b)]\,H^{\cdot} \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

$$(a_1-a)-(m-m_1) = (n-n_1)-(b_1-b), \text{ nach Gleichung } (1)$$

$$B_+ = (m-m_1)QA + (b_1-b)H_2O + [(n-n_1)-(b_1-b)]\,HA \quad (4)$$

Es tritt also, je nachdem der Ausdruck $(n - n_1) - (b_1 - b)$ positiv oder negativ ist, an der Plusseite eine Zunahme oder Abnahme der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration ein. Dieselben Veränderungen mit umgekehrten Vorzeichen ergeben sich für die Minusgrenze.

Die Auflösung der Gleichung (2) nach einer Veränderung der OH'-Ionenkonzentration ergibt:

$$\beta)\quad \left.\begin{aligned} B_+ = (a_1-a)\,QA + (n-n_1)\,H_2O + [(m-m_1)-(a_1-a])\,Q \\ + [(b_1-b)-(n-n_1)]\,OH \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

$$(m-m_1)-(a_1-a) = (b_1-b)-(n-n_1), \text{ nach Gleichung } (1)$$

$$B_+ = (a_1-a)\,QA + (n-n_1)H_2O + [(b_1-b)-(n-n_1)]\,QOH \quad (6)$$

Beide Formeln setzen voraus, dass sich die Konzentration an den Grenzen während des Versuchs nicht ändert, wie dies durch Bespülen der Grenze mit einer grössern Menge der Ausgangslösung zu ermöglichen wäre. In Wirklichkeit ist dies nicht ausführbar, da die Konzentrationsänderungen für den Nachweis zu gering würden.

Für das in dieser Arbeit behandelte Problem des Auftretens saurer und alkalischer Reaktion an den Grenzflächen des Diaphragmas bei neutraler Ausgangslösung kommen folgende beiden Fälle in Betracht:

1. Es seien aus der neutralen Salzlösung die Anionen (A' das des Salzes und OH' das des Wassers) in die netzende Wandschicht ge-

treten, die Kationen dagegen ($Q^{\cdot}$ und $H^{\cdot}$) im Innern der Poren frei beweglich. Dann ist:

$$m_1 + n_1 = 1 \mid a_1 = O \mid b_1 = O \mid m_1 > m \mid \text{und } n_1 > n.$$

Die Formel (6) geht dann über in:

$$B_+ = -aQA - (n_1 - n)H_2O + (n_1 - n - b)QOH. \qquad (7)$$

Da n und b in neutraler Lösung klein sind, n_1 aber als relativ gross angenommen werden kann, so würde an der Plusgrenze alkalische Reaktion und zugleich Verlust an Neutralsalz eintreten, an der Minusgrenze dagegen saure Reaktion und Gewinn an Neutralsalz. Da andererseits im Diaphragma nur die Kationen als beweglich gedacht sind, so müsste die Wasserbewegung, falls nicht die Hydratation der Anionen die der Kationen in der freien Flüssigkeit sehr bedeutend übertrifft, mit dem positiven Strom gehen.

In der Tat decken sich die Ergebnisse unserer Versuche bei allen untersuchten Diaphragmen und bei den meisten Neutralsalzen mit diesen theoretischen Forderungen.

Je nach Art des Diaphragmas und der Art der Neutralsalzionen wird die Aufladung der Wandschicht verschieden sein, und die Grösse aller drei Veränderungen dementsprechend zwischen einem Maximalwert und dem Wert Null gelegen sein können. Eine Umkehr der Konzentrationsänderungen und der Wasserbewegung wird dann in Frage kommen, wenn die Wandschicht sich umgekehrt auflädt, die Kationen also wandständig werden. Dies wird bei solchen Salzen der Fall sein können, deren Kation in hohem Masse aufladend wirkt, wie dies erfahrungsgemäss bei mehrwertigen Kationen der Fall ist.

2. Es ist dann: $a_1 + b_1 = 1$, $m_1 = O$ und $n_1 = O$.

Als Bilanz für die Plusgrenze ergibt sich dann nach Gleichung (6):

$$B_+ = (a_1 - a)QA + nH_2O + [(b_1 - b) - n]\,QOH \qquad (8)$$

Oder nach der Gleichung (4):

$$B_+ = mQA + (b_1 - b)H_2O + [n - (b_1 - b)]\,HA^{1)} \qquad (9)$$

Ist $n > b_1 - b$, so wird an der Plusgrenze Säurebildung und Zunahme der Neutralsalzkonzentration eintreten. Die Wasserbewegung wird voraussichtlich zum positiven Pol gerichtet sein. Alles dies haben wir bei Gelatinediaphragmen realisiert gefunden, aber nur bei mehrwertigen Salzkationen, was mit den angestellten Erwägungen im Einklang steht. Wie vorauszusehen, waren die Neutralitätsstörungen sehr gering. Bei

[1]) Wenn in Gleichung 8 die Wassermenge gleich n, in Gleichung 9 gleich $(b_1 - b)$ ist, so geht daraus nicht hervor, dass diese Grössen gleich sind. Dies wäre nur der Fall, wenn zufällig auch $m = (a_1 - a)$ wäre.

allen andern untersuchten Diaphragmen und Salzen stimmten die Versuchsergebnisse mit den Forderungen der Formel 7 überein.

Es ist klar, dass die angenommenen Fälle theoretische Grenzwerte darstellen. Fast nie werden sämtliche, in das Diaphragma eingedrungenen Anionen oder Kationen an der Wand fixiert sein, sondern ein Teil wird sich neben der andern Ionensorte freibeweglich im Lumen der Poren vorfinden. Dies wird in umso höherem Masse der Fall sein, je konzentrierter die Lösung des Neutralsalzes ist. Daher wird man voraussagen können, dass der Effekt (Neutralitätsstörung, Konzentrationsänderung und Wasserbewegung) bezogen auf gleiche übergeführte Elektrizitätsmenge mit dem Steigen der Konzentration des Neutralsalzes sinken wird.

Methodik und Kritik derselben.

Die Störung der Neutralität an Diaphragmen konnte mit drei Methoden nachgewiesen werden: 1. mit Indikatoren, 2. mit Hilfe der Gaskette, 3. durch Veränderung der Färbbarkeit des Diaphragmas. Die meisten Versuche wurden mit der ersten Methode angestellt. Über die Resultate der zweiten Methode wird in der folgenden Arbeit berichtet werden.

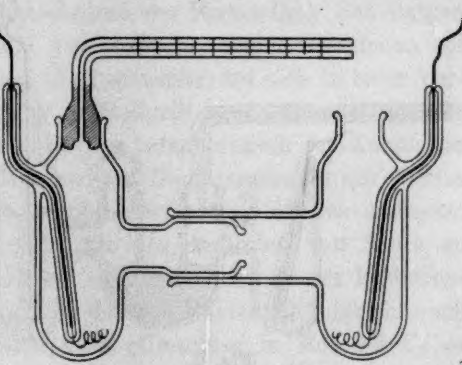


Fig. 1.

1. Methode: Für die meisten Versuche wurden Gefässe angewandt, wie ein solches in Fig. 1 abgebildet ist. Mit einem Schliff sind zwei T-förmige Gefässe übereinander geschoben. Auf das Ende des innern Rohres wurde das Diaphragma meist aufgebunden[1]) oder aufgekittet[2]). Kollodiumdiaphragmen[3]) wurden direkt am Rohrende er-

[1]) Pergamentpapier, Schweineblase, Goldschlägerhäutchen oder Seidengaze mit 5%iger Gelatine durchtränkt, chromiert und lange ausgewaschen.

[2]) 1 mm dicke Platten aus gewaschener Bogenlampenkohle, 1—2 mm dicke Platten aus geronnenem und gewaschenem Hühnereiweiss usw. Erstere wurden mit Schellack, letztere mit Hühnereiweis, das durch Wärme koaguliert wurde, aufgekittet. Hühnereiweiss wurde auch in der Weise verwandt, dass auf die Rohröffnung Seidengaze aufgebunden und diese mit Eiweiss durchtränkt wurde. Darauf wurde das Eiweiss mit Hitze koaguliert, und die dünne Haut gewaschen und mit der betreffenden Elektrolytlösung durchtränkt.

[3]) Das Ende des innern Rohres wurde in eine käufliche Kollodiumlösung ein-

zeugt. Auf diese Weise ist der Innenraum durch das Diaphragma in zwei Abteilungen getrennt.

Die Stromzuleitung geschieht durch 2 Platinspiralen, welche fast bis zum Boden durch Glas isoliert sind. Diese Elektroden wurden nur in seltenen Fällen direkt benutzt; in der Mehrzahl der Fälle wurden sie in reversible Elektroden umgewandelt. Zu diesem Zweck wird der Apparat zunächst mit der zu untersuchenden Elektrolytlösung[1]) gefüllt; darauf wird der Boden der Elektrodengefässe bis zur Deckung der Drahtspiralen mit *Hg* gefüllt. Nachdem man Kalomel mit der Elektrolytlösung gut durchgeschüttelt hat, wird der dicke Bodensatz mit einer Pipette einige Millimeter hoch auf das Quecksilber geschichtet. Diese Elektroden sind bei geringer Stromstärke genügend unpolarisierbar, um Gasentwicklung und Neutralitätsstörungen an den Elektroden zu verhindern.

Zur Beobachtung der Wasserbewegung ist das eine Elektrodengefäss mit einem horizontalen Kapillarrohr verschlossen. Das Volumen der Gefässe betrug ungefähr 30 ccm, der Abstand der Elektroden ca. 130 mm. Der Durchmesser der Diaphragmenöffnung betrug bei Apparat Nr. 1 aussen 12·5 mm, innen 8·8 mm; beim Apparat Nr. 2 aussen 11·5 mm und innen 7·5 mm. Es entspricht das einer innern Öffnungsfläche von 61, resp. 44·5 qmm.

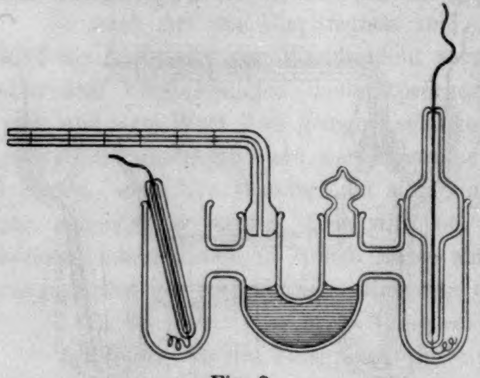


Fig. 2.

Für Versuche mit Gelatine[2]) und Agar-Agar wurden Gefässe verschiedener Konstruktion benutzt, unter andern das in Fig. 2 abgebildete.

getaucht und die auf der Öffnung entstandene Membran langsam in einem nicht zu grossen geschlossenen Gefäss getrocknet. Diese Membranen sind so dünn, dass sie die Newtonschen Farbenringe zeigen.

[1]) Hergestellt aus reinsten Kahlbaumschen Salzen mit zweimal destilliertem Wasser.

[2]) Feinste käufliche Gelatine, bzw. Agar wurden lange mit destilliertem Wasser gewaschen, dann mit der zu untersuchenden Elektrolytlösung unter Zusatz von etwas Thymol dialysiert, mit einer entsprechenden Menge dieser Lösung zu meistens 5 oder 10%iger Gelatine umgeschmolzen und in das U-Rohr gebracht. Nach dem Erstarren wurden die übrigen Teile mit der Elektrolytlösung gefüllt usw.

Die meist benutzte Spannung betrug 100 Volt. (Durch Abzweigung dem Kieler Stadtstrom[1]) von 220 Volt entnommen und ständig durch Voltmeter kontrolliert.) Zu den Versuchen in Strassburg diente eine Batterie von Braunstein-Salmiakelementen aus 100 Zellen. In den Stromkreis des Elektrolysegefässes war ein für den Zweck geeichtes Drehspulengalvanometer als Ampèremeter eingeschaltet. Das Glasgefäss wurde bis zur oberen Öffnung in einem sorgfältig regulierten Thermostaten versenkt. Die Temperatur betrug meist 18, bzw. 25°. Zur Beobachtung des Farbumschlags des Indikators an der Diaphragmagrenze wurde eine hell beleuchtete Porzellanplatte schräg unter dem horizontalen Rohr aufgestellt.

Als Indikator diente in den meisten Versuchen Rosolsäure (20 Tropfen einer 0·5%igen Lösung auf 100 ccm Elektrolytlösung). Beim Auftreten alkalischer Reaktion erscheint direkt am Diaphragma (bei fast allen Versuchen an der Anodenseite) eine für die Beobachtung mit dem blossen Auge ausserordentlich scharfe und zunächst sehr schwache rote Linie[2]), welche sich beim Fortsetzen der Elektrolyse verbreitert und dann gegen die Anode fortwandert (Kataphorese des Farbstoffes). Bei einigen Salzen ist der Umschlag unscharf. Das Auftreten saurer Reaktionen auf der andern Seite des Diaphragmas (Kathodenseite) tut sich in einer Verfärbung der orangefarbenen Lösung in Hellgelb kund: dieser Umschlag ist naturgemäss weniger deutlich. Da der kataphoretisch zur Anode hin fortgeführte Farbstoff sich bei den meisten Diaphragmen an der Grenze aufstaut, also eine Konzentrationszunahme erfährt, so ist das Auftreten hellgelber Verfärbung um so mehr für das Auftreten von Säure an dieser Stelle beweisend. Das Auftreten saurer Reaktion an der Kathodenseite wurde ferner festgestellt mit Hilfe des von Palitzsch[3]) für schwach saure Reaktion angegebenen Methylrots (Umschlag in Rot bei $C_H = 10^{-6}$). Der Umschlag erfolgte an der Kathode bei $\frac{Na_2SO_4}{1000}$ als Elektrolyt und Kollodium als Diaphragma sehr prompt.

[1]) Wir sind uns dessen bewusst, dass eine derartige Stromquelle nicht allen Anforderungen entspricht. Die Spannung blieb während des Versuchs ziemlich konstant. Berechnung der Coulombzahlen aus der Silberabscheidung und der Stromstärke ergaben nie ganz gleiche Zahlen; die letztern blieben stets um 2—4% hinter den ersteren zurück.

[2]) Als Linie erscheint die in der Farbe veränderte Flüssigkeitsschicht natürlich nur, wenn sich das Auge des Beobachters senkrecht über dem Rohr an der Diaphragmagrenze befindet. Nur in diesem Falle können gleichmässige Zeitwerte gefunden werden. Wir schätzen nach mikrometrischen Messungen die Dicke der roten Schicht bei ihrem ersten Sichtbarwerden auf 0·2 mm.

[3]) Biochem. Zeitschr. **37**, 131 (1911).

Da Rosolsäure aus Orange ($C_{H+} = 10^{-7}$)[1]) in Rot bei einer $C_{H+} = 10^{-8}$ umschlägt, so konnte mit diesem Indikator nur nachgewiesen werden, dass die H-Ionenkonzentration sich um mindestens eine Zehnerpotenz verändert hat. Bei einigen Versuchen wurde auch Phenolphtalein als Indikator mit positivem Erfolg benutzt. Der Umschlag erfolgte an der Anodenseite aus neutraler Lösung in Rosa und auch in Purpurrot, entsprechend einer C_{H+} von $10^{-8.3}$, resp. 10^{-10}[2]), also einer Veränderung um zwei, resp. drei Zehnerpotenzen. Diese starke Neutralitätsstörung konnte aber nur bei einigen von den geprüften Salzen bewirkt werden.

Als Mass der Neutralitätsstörung benutzten wir die Zeit, nach welcher bei Veränderung nur einer Variablen z. B. der Spannung, eben gerade der Umschlag an der Grenze beobachtet werden konnte. Diese Zeit nennen wir der Kürze halber: „Störungszeit". (Benutzt wurde der schärfere Umschlag von Hellorange in starkes Rot, der in der Regel an der Anodenseite, in seltenen Fällen an der Kathodenseite auftritt.)

In dieser als Störungszeit bezeichneten Zeitspanne erreicht die durch den Stromdurchgang hervorgerufene Änderung der OH-Ionenkonzentration bis zu einer gewissen Entfernung von der Membran die Grenzkonzentration, welche nötig ist, um den Indikator zum Umschlag zu bringen. Die Störung der Neutralität selber dachten wir uns, wie oben auseinander gesetzt, in der Hauptsache hervorgerufen durch eine Differenz in der Wanderungsgeschwindigkeit der H-Ionen (resp. OH-Ionen) im Diaphragma und in der freien Flüssigkeit. Käme die so gesetzte Veränderung rein und ohne Störung zum Ausdruck, und würde die Überschreitung der bestimmten Grenzkonzentration dem Auge sofort bemerkbar, so wäre die Störungszeit der in unmittelbarer Nähe des Diaphragmas in der Zeiteinheit angereicherten OH-Ionenmenge umgekehrt proportional. Beide Voraussetzungen treffen aber nicht zu. 1. Die Dicke der eben makroskopisch sichtbaren Schicht suchten wir durch mikroskopische Messung mit einem Okularmikrometer festzustellen, indem wir zuerst die makroskopische Störungszeit bestimmten und dann mit dem Mikroskop zusahen, bis zu welcher Entfernung von der Membran die Rot-

---

[1]) Unsere Lösungen hatten bei orange Färbung bei der von uns gewählten Farbkonzentration (gemessen mit der Gaskette) eine C_H von $10^{-6.8}$. Dieselbe Nuance von Rot, welche wir an der Anode zuerst auftreten sahen, in grösserer Menge durch Natriumphosphatgemisch hergestellt, ergab eine C_H von $10^{-7.6}$ bis $10^{-7.8}$, so dass also in der Tat der beobachtete Umschlag der Differenz von einer Zehnerpotenz fast genau entspricht.

[2]) Sörensen, Compt. rend. Laboratoire de Carlsberg. 8, 118 (1909).

färbung bis zu dieser Zeit vorgedrungen ist[1]). Diese Schichtdicke betrug in allen untersuchten Fällen fast genau 0·2 mm.

Mikroskopisch ist der Farbumschlag schon bei wesentlich geringerer Schichtdicke und dementsprechend schon nach kürzerer Zeit deutlich zu sehen. Nach längerer Übung konnten wir bei angespanntester Aufmerksamkeit bis auf 0·07—0·06 mm herunterkommen. Auch hier muss also dem Auge begreiflicherweise eine Fläche von gewisser Breite geboten werden, damit der Farbumschlag sichtbar wird. Bemerkenswert ist, dass die minimale Schichtdicke, bei welcher der Farbumschlag eben zu sehen ist, sowohl bei demselben Salz und verschiedenen Spannungen als auch annähernd bei verschiedenen Salzen und der gleichen Spannung trotz der verschieden langen Zeit, welche bis zum Eintritt des Umschlags vergeht, die gleiche Grösse hat.

Setzt man die Beobachtung längere Zeit unter dem Mikroskop fort, so sieht man die rote (mikroskopisch nicht ganz scharfe Grenze) gegen den Pluspol infolge der Fortwanderung der OH-Ionen vorrücken. Diese Ausbreitungsgeschwindigkeit sollte, wenn wir für die relative Wanderungsgeschwindigkeit v den in reinem Wasser ermittelten Wert als gültig annehmen, nach der Formel $V = 1{\cdot}036 . v . 10^{-5} . S$ berechenbar sein, worin V den Weg pro Sek. und S den Spannungsabfall in Volt pro cm bedeutet. Wenn wir bei der Berechnung des Spannungsabfalls in unserem Apparat die verschiedenen Stromdichten in seinen verschiedenen Teilen mit in Berechnung ziehen, so deckt sich der berechnete Wert genügend gut mit dem durch Messung bestimmten. Bei $\frac{Na_2SO_4}{1000}$ normal fanden wir bei 100 Volt Spannung eine Geschwindigkeit von 0·28 mm/Sek., während der berechnete Wert 0·3 mm/Sek. betrug. Eine genaue Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da die Bedingungen zu kompliziert sind, und die Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeit trotz der Zuhilfenahme graphischer Methoden[2]) mit einem nicht unerheblichen Fehler behaftet ist. Es sei auch erwähnt, dass die beobachteten Werte für verschiedene Salzlösungen nicht ganz gleich waren. Die Zahl der Versuche war aber zu gering, als dass wir diesem Umstand allzu

[1]) Derartige Messungen wurden nur an Kollodiummembranen mit verschiedenen Spannungen und einigen der wesentlichsten Neutralsalze angestellt. Die Versuche wurden bei einer 20-fachen Vergrösserung angestellt. Wesentlich stärkere Vergrösserungen anzuwenden, scheitert an technischen Schwierigkeiten.

[2]) Mechanische Markierung der beobachteten Durchgänge der roten Grenzschicht durch bestimmte Striche des Okularmikrometers mittels eines Hebelapparats auf berusstem Papier, auf welchem gleichzeitig die Zeit in $^1/_5$ Sekunden durch einen Jacquetschen Chronographen verzeichnet wurde.

grosses Gewicht beilegen dürften. Da es sich um die Beweglichkeit des *OH*-Ions in freier Flüssigkeit handelt, so sollte man annehmen, dass dieselbe von der Menge und Natur der gleichzeitig anwesenden Ionen unabhängig ist.

Die Zeit, welche verging bis zum ersten mikroskopischen Sichtbarwerden der Rotfärbung dicht an der Grenze der Membran (Dicke dieser Schicht = 0·06 mm), war stets um ein Vielfaches grösser, als diejenige Zeit, welche zur Zurücklegung der gleichen Strecke in grösserer Entfernung von der Membran erforderlich war. Man wird sich daher die beobachtete Störungszeit zusammengesetzt denken können aus einer Zeit, welche erforderlich ist, um die *OH*-Ionenkonzentrationen in einer sehr dünnem Schicht unmittelbar an der Membran von 10^{-7} auf 10^{-6} zu bringen, und einer zweiten Zeit, welche benötigt wird, um diese *OH*-Ionenkonzentration bis zur makroskopisch (resp. mikroskopisch) sichtbaren Schichtdicke auszubreiten[1]). Die erste Zeit nennen wir die eigentliche Störungszeit die zweite die Ausbreitungszeit. Ist die makroskopisch eben sichtbare Schichtdicke konstant, wie es den mikroskopischen Beobachtungen nach scheint, so ist die Möglichkeit des Vergleichs der unter verschiedenen Umständen beobachteten Störungszeiten gegeben. Ist weiterhin die Ausbreitungszeit bekannt, so kann die eigentliche oder reduzierte Störungszeit berechnet werden.

2. Eine gewisse Einschränkung ist in den Umständen gegeben, welche den Prozess in seiner Reinheit beeinträchtigen: Als solche kommen in Betracht, a) die sofort mit dem ersten Auftreten der Neutralitätsstörung einsetzende Diffusion, b) thermische Unterschiede zwischen Diaphragma und freier Flüssigkeit infolge der ungleichmässigen Erwärmung durch den Strom und c) die Wasserbewegung.

a) Eine Überschlagsrechnung ergibt, dass die Diffusion trotz der erheblichen Konzentrationsunterschiede zwischen der veränderten Schicht und der unveränderten Lösung bei Zeiten von wenigen Sekunden voraussichtlich nur eine unerhebliche Rolle spielen wird. Ein Teil der angereicherten *OH*-, resp. *H*-Ionen wird durch die Diffusion in das Diaphragma gelangen und hier, besonders bei eiweissartigen Materialien, adsorbiert oder chemisch gebunden werden. Die Grösse dieses Verlustes wird aber bei den verschiedenen Versuchsreihen annähernd gleich sein.

b) Die thermischen Unterschiede an den Diaghragmen können bei den meisten der benutzten Materialien nur äusserst gering sein. Bei den

[1]) Die Anreicherung der *OH*-Ionen findet natürlich an jeder in der Farbe umschlagenden Stelle allmählich statt.

benutzten Gelatinegallerten (2—6 %) war ein Unterschied im Widerstand des Apparats mit und ohne Einschaltung einer 4—5 cm dicken Gelatineschicht kaum feststellbar. Für unsere Kollodiummembranen fanden wir mit der Kohlrauschschen Methode[1]) einen Widerstand 9—12 Ohm, der gegenüber einem Gesamtwiderstand des Systems von 30000 Ohm und bei den sehr geringen Stromstärken nicht wesentlich in Betracht kommt.

c) Wasserbewegung. Der Fortwanderung der auf der Plusseite angereicherten OH-Ionen wirkt der vom positiven zum negativen Pol gerichtete Wasserstrom entgegen. Der Betrag dieser Störung ist allerdings sehr gering. Aus den Zahlen, welche für die Elektroendosmose an Kollodiumdiaphragmen ($Na_2SO_4 . 10^{-3}$, 100 Volt) gewonnen wurden, (siehe Kapitel: Wasserbewegung) ergibt sich, dass in der Zeit bis zum Eintritt des Farbumschlages nur 0·35 cmm durch das Diaphragma von 61 qmm Öffnung hindurch geführt werden. Das entspricht einer Wasserschicht von 0·0057 mm Dicke. Die Verschiebung um diesen geringen Betrag kann bei den meisten Versuchen unberücksichtigt bleiben.

Alle drei unter a, b und c genannten Umstände werden die Zulässigkeit eines direkten Vergleichs der Störungszeiten untereinander nicht in Frage kommen lassen, da der betreffende Einfluss entweder alle Versuche in annähernd der gleichen Weise trifft, oder seine Grösse zu geringfügig erscheint.

Tritt der Umschlag in Rot nicht an der Plusseite, sondern an der Minusseite ein, wie dies in seltenen Fällen nach verhältnismässig sehr langen Durchströmungszeiten geschieht, so kann die Ausbreitung von der Grenze nicht durch Fortwanderung der OH-Ionen geschehen. Hier könnten für die Ausbreitung nur Flüssigkeitswirbel und Diffusionskräfte in Frage kommen. Häufig tritt dementsprechend die Rotfärbung in diesen Fällen nicht während der Durchströmung, sondern erst einige Sekunden nach der Stromöffnung ein.

— Die später mitzuteilenden Resultate sind fast überall in zwei verschiedenen Versuchsreihen (mit zwei verschiedenen Diaphragmen derselben Art) gewonnen. Jede Versuchsreihe umfasst zehn einzelne Beobachtungen, die folgendermassen ausgeführt wurden. Nachdem das Diaphragma befestigt, und das Gefäss mit Salzlösung gefüllt war, warteten wir etwa eine halbe bis eine Stunde, damit vorhandene Konzentrationsunterschiede[2]) sich ausgleichen konnten.

Mit Hilfe einer Stoppuhr wurde die Zeit vom Stromschluss bis zum ersten Auftreten der Rotfärbung bestimmt und zugleich mit dem

---

[1]) Die Messungen wurden mit einen besonders dazu geeigneten Leitfähigkeitsgefäss angestellt.

[2]) Die meisten Diaphragmen waren schon vorher mit der Salzlösung durchtränkt worden.

Farbumschlag der Strom unterbrochen. Darauf wurde der Strom genau dieselbe Zeit in der umgekehrten Richtung durch den Apparat hindurchgeschickt, um die Neutralitätsstörung auszugleichen. Hierauf folgte die zweite Beobachtung bei Elektrolyse in der ersten Stromrichtung. Erst nach Beendigung dieser Beobachtungen wurde die Stromstärke festgestellt. Es war dazu meist eine längere Durchströmung nötig als zur Erzeugung der Neutralitätsstörung. Längere Durchströmungen verändern aber offenbar die Eigenschaften der Membranen, denn nach solchen werden die Zeiten der Neutralitätsstörung fast immer gegen vorher verändert gefunden.

Der Zeitbestimmung der Rotfärbung hängt natürlich viel Subjektives an (Adaptation, Ermüdung, Einstellung auf einen bestimmten Zeitrhythmus usw.). Die Versuche, die an verschiedenen Tagen angestellt wurden, geben aber meist sehr gleichwertige Resultate, so dass uns eine Fälschung derselben durch subjektive Momente fast ausgeschlossen erscheint. Bis zu welchem Grade der Sicherheit es bei einiger Übung kommen kann, mag folgendes Beispiel zeigen:

Kollodiummembran. Spannung: 100 Volt. Elektrolyt: Na_2SO_4 10^{-3}-norm.

A: Temperatur 18°. Stromstärke: $7{\cdot}5 \,.\, 10^{-4}$ Amp.

1. Versuchsreihe. Die Rotfärbung tritt ein nach ... Sekunden:											Mittel: 3·39 Sek.
3·5	3·4	3·3	3·3	3·3	3·4	3·3	3·3	3·4	3·3	Mittel: 3·35 Sek.	
2. Versuchsreihe mit neuem Diaphragma:											
3·5	3·4	3·4	3·4	3·4	3·4	3·4	3·5	3·5	3·4	Mittel: 3·43 Sek.	

B. Temperatur 25°. Stromstärke $8 \,.\, 10^{-4}$ Amp.

1. Reihe:											Mittel: 2·42 Sek.
2·6	2·4	2·4	2·5	2·5	2·5	2·5	2·4	2·6	2·4	Mittel: 2·48 Sek.	
2. Reihe:											
2·3	2·4	2·3	2·4	2·4	2·4	2·4	2·4	2·3	2·4	Mittel: 2·37 Sek.	

Die später wiedergegebenen Kurven und Berechnungen sind immer erst längere Zeit nach Ausführung der Versuche gemacht worden, so dass eine Beeinflussung der Zahlen durch das erwartete Resultat ausgeschlossen ist. Gerade diese Kurven sprechen mit ihrem oft recht regelmässigen Verlauf für die Anwendbarkeit unserer Methode.

3. Methode: Diese ist bisher nur für Gelatine ausgebildet und auch nur für wenige andere Substanzen anwendbar. Sie beruht darauf, dass die Färbbarkeit der Gelatine mit sauren Farbstoffen durch saure Reaktion erhöht und durch alkalische Reaktion vermindert wird (Hofmeister, Spiro, Bethe u. a. Umgekehrt ist es bei Anwendung basischer Farbstoffe).

Gelatinestreifen (am besten aus sogenanntem Gelatinepapier) werden mit der Elektrolytlösung längere Zeit dialysiert. Die Elektrolytlösung wird in 2 U-förmig gebogene, zur Zuleitung des Stromes dienende Glasrohre gefüllt und der Gelatinestreifen über die freien, schlitzförmig ausgezogenen Enden gebrückt[1]).

Nach einer Durchströmung von 5—15 Minuten bei ca. 100 Volt Spannung wird der Streifen in eine etwa 1°/₀₀ Lösung von Bordeauxrot oder Methylenblau gelegt. Da die an der Grenze: Lösung | Gelatine gebildete Säure, resp. Lauge zum Teil in die Gelatine hineindiffundiert und hier gebunden wird, so färbt sich die eine Auflagestelle stärker, die andere schwächer als die übrigen Teile, und zwar in dem Sinne, als ob an der Anode alkalische, an der Kathode saure Reaktion geherrscht hätte. Die Resultate dieser Methode sind sehr instruktiv zur ersten Orientierung — sie bildeten auch den Ausgangspunkt der ganzen Untersuchungen —, sind aber zur genauern Analyse wenig geeignet.

Versuchsergebnisse.

I. Störung der Neutralität.

Die Grösse und Geschwindigkeit der Neutralitätsstörung erwies sich abhängig von der Art des Diaphragmas, der Konzentration und der Art des Elektrolyten, der angelegten Spannung und der Temperatur. Die Alkalibildung findet fast ausnahmslos an der Anodenseite und dem entsprechend die Säurebildung an der Kathodenseite statt, also umgekehrt wie an Metallelektroden. Nur bei Gelatine kehrt sich der Ort der Neutralitätsstörung bei manchen Salzen einiger mehrwertiger Kationen um, so dass also hier die Alkalibildung an der Kathodenseite auftreten kann. Wenn nicht das Gegenteil erwähnt, so ist der Ort der Alkalibildung stets die Anodenseite des Diaphragmas. Über den Grad der erreichbaren Abweichung vom Neutralpunkt siehe S. 698 und weiter unten.

1. Einfluss der Spannung.

a) Kollodium[2]).

Die Zeiten des Farbumschlages oder, wie wir sie kurz nennen wollen, die „Störungszeiten“ nehmen mit dem Zunehmen der Spannung erst schnell und dann immer langsamer ab. Am leichtesten lässt sich

[1]) Siehe Schwartz, Pflügers Archiv **138**, 494 (1911).

[2]) Die Membranen sind meist so dünn, dass sie Newtonsche Farbenringe zeigen. Trotz dieser erheblichen Dünne tritt die Neutralitätsstörung ein; die Diffusion durch die Membran vermag also nicht die Differenzen auszugleichen.

diese Zeit bei mittleren Spannungen (25—125 Volt) bestimmen. Bei niedrigeren Spannungen werden die Zeiten so lang, dass der Umschlag undeutlich wird (er tritt nicht mehr plötzlich ein); bei höheren Spannungen werden die Zeiten so kurz, dass sie nur schwer genau zu bestimmen sind. In diesen Bereichen ist daher die Zeitbestimmung mit einem

Tabelle 1.

Einfluss der Spannung.

Kollodium. Na_2SO_4, 10^{-3}-norm. 18°.

1	I				II					
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Spannung in Volt	Z in Sek.	J in 10^{-4} Amp.	$J.Z$ in 10^{-4} Amp. Sekunden	$J^3.Z \times 10^4$	Z	J	$J.Z$	$J^3.Z$	Z Mittel	$\frac{Z_v}{Z_v+25}$
5	17·31 [1]	0·9	15·6	14·0	14·27 [1]	0·6	8·6	5	15·79	—
10	11·11	1·7	18·9	32·0	10·53	1·1	11·5	12	10·82	—
25	5·67	7·0	39·6	277·0	5·97	7 0	41·8	293	5·82	
50	4·60	14·0	65·0	910·0	4·70	13·0	61·2	795	4·65	1·25
75	4·03	22·0	88·6	1950·0	3·95	20·0	79·0	1580	3·99	1·16
100	3·63	29·0	90·7	2630·0	3·59	28·0	100·5	2810	3·61	1·11
125	2·92	39·0	114·0	4448	2·76	38·0	105·0	3990	2·86	1·26
150	2·51	48·0	123·3	5920	2·64	45·0	119·0	5320	2·60	1·10
175	2·13	52·0	110·7	5760	2·20	51·0	112·0	5710	2·16	1 20
200	1·84	59·0	108·5	6400	1·92	57·0	109·5	6240	1·88	1·15
300	1·53 [2] (1·07) [3]	60·0 (89·0) [3]	91·8	5500	1·67 (1·10) [3]	48·0 (88·0) [3]	80 1	3850	(1 08) [3] 1·60	
400	1·18 (0·70) [3]	80·0 (119·0) [3]	94·3	7500	1·33 (0·80) [3]	66·0 (101·0) [3]	88·0	5800	(0·75) [3] 1·25	

Tabelle 2.

Einfluss der Spannung.

Kollodium. Na_2SO_4 10^{-3}-norm. 18°.

1	2	3	4	5
Spannung in Volt	Z_I in Sek.	Z_{II}	Z Mittel	$\frac{Z_v}{Z_v+25}$
25	5·57	—	5·57	
50	4·23	4·30	4·27	1·31
75	3·68	3·81	3·74	1·16
100	3 34	3·42	3·38	1·11
125	2·70	2·82	2·76	1·23
150	2·42	2·45	2·42	1·14
175	2·04	1·96	2·00	1·21
200	1·53	1·51	1·52	1·32

[1]) Neue Membran.

[2]) Neue Membran und anderer Rheostat für Stromverzweigung.

[3]) In Klammern stehen die korrigierten Werte.

nicht ganz unbedeutenden Fehler behaftet. Die niedrigste Spannung, bei welcher ein noch eben deutlicher Farbumschlag stattfand, betrug 5 Volt. Die höchste uns zur Verfügung stehende Spannung betrug 440 Volt.

Ein Bild der Verhältnisse für Na_2SO_4 geben die Tabellen 1 und 2 und die Kurve N in Figur 3, bei welcher die Spannungswerte als Abszissen, die Zeiten als Ordinaten eingetragen sind.

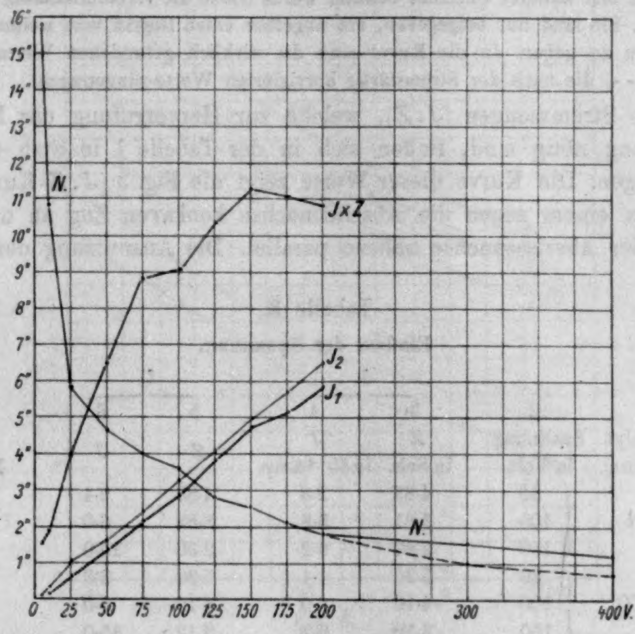


Fig. 3.

In den Tabellen bedeutet stets: J die Stromstärke, Z die Zeit bis zum Eintritt des Farbumschlags (wenn nichts anderes bemerkt an der Anodenseite), t die Temperatur des Thermostaten. $J.Z$ die Strommenge, I erste Versuchsreihe, II zweite Versuchsreihe.

Da die Membranen nie von ganz gleicher Beschaffenheit sind, so sind in je zwei Versuchsreihen die Zeitwerte, besonders aber die Stromwerte verschieden. Die grössere Konstanz der Zeitwerte ist auch in spätern Versuchen auffallend. Es könnte dies folgendermassen erklärt werden: Die Neutralitätsstörung tritt bei gleichem Spannungsabfall innerhalb recht erheblicher Grenzen bei verschieden grosser Diaphragmenöffnung nach der gleichen Zeit ein, wie uns besonders darauf gerichtete Versuche gelehrt haben. Sind daher die Membranen nicht an allen Stellen gleich dick, so wird die Störungszeit ebenso gross gefunden werden, wie bei einer gleichmässig dünnen, die Ampèrezahl aber wird geringer sein.

Die Eintragung der Stromintensitäten als Ordinaten zu den Spannungen als Abszissen ergibt keine ganz gerade Linie (Kurve J_1 in Fig. 3). Dies beruht nur zum Teil darauf, dass wir uns die verschiedenen Spannungen durch Abzweigungen

von einer stärkern Spannung verschafften (mittels Schieberwiderstands). Bei Einschaltung eines konstanten, aber annähernd gleich grossen Widerstands (30·000 Ω) anstatt des Elektrolysegefässes erhielten wir nämlich die Kurve J_2 in Fig. 3, welche geringere Abweichungen vom geraden Verlauf zeigt. Es scheint sich also der Widerstand des Diaphragmas bei der Anlegung verschiedener Spannungen etwas zu ändern.

Die Werte, welche mit der Spannung über 200 Volt gefunden wurden, sind nicht ohne weiteres mit den übrigen zu vergleichen, weil hierbei ein Schieberwiderstand von viel höherer Ohmzahl benutzt wurde (siehe die verhältnismässig niedrigen J-Werte). Sie sind nur beigegeben, um ungefähr einen Begriff vom weitern Verlauf der Kurve zu geben. In die Kurve sind die wirklich gefundenen Werte und daneben (- - -) die nach der Stromstärke korrigierten Werte eingetragen.

Die Strommengen ($J.Z$), welche zur Hervorrufung der Neutralitätsstörung nötig sind, finden sich in der Tabelle 1 in Stab 4 und 8 eingetragen. Die Kurve dieser Werte zeigt die Fig. 3 ($J.Z$-Kurve). Sie steigt in einem gegen die Abszissenachse konkaven Zug an und wird später der Abszissenachse nahezu parallel. Die Ausnutzung der Strom-

Tabelle 3.

Einfluss der Spannung.

		I		II		
1	2	3	4	5	6	7
Elektrolyt 10^{-3}-norm.	Spannung in Volt	Z in Sek.	J in 10^{-4} Amp.	Z	J	Z Mittel
$NaCl$	50	4·83	2·8	4·83	2·4	4·83
	100	3·81	5·8	3·82	6·0	3·82
	150	2·86	9·2	2·90	10·0	2·88
$NaNO_3$	50	5·20	4·4	5·30	3·0	5·25
	100	4·10	6·0	4·12	8·0	4·11
	150	3·10	9·2	3·12	15·0	3·11
$LiCl$	50	3·44	2·9	3·52	2·3	3·48
	100	2·10	7·3	2·10	6·8	2·10
	150	1·53	14·4	1·47	13·0	1·50
Li_2SO_4	50	3·13	1·6	2·95	3·6	3·04
	100	1·78	4·1	1·80	7·1	1·79
	150	1·17	8·0	1·32	13·2	1·24
KCl	50	4·61	2·6	4·54	2·2	4·57
	100	3·51	7·6	3·50	6·0	3·50
	150	2·48	14·0	2·50	11·2	2·49
KNO_3	50	5·36	4·7	5·47	3·3	5·41
	100	4·40	11·8	4·09	7·7	4·25
	150	3·07	21·0	3·09	14·0	3·08
$BaCl_2$	100	4·19	6·8	4·14	5·0	4·16
	150	3·12	12·0	3·15	7·8	3·13
$Ba(NO_3)_2$	50	4·90	4·4	4·92	6·5	4·91
	100	3·78	9·5	3·59	9·5	3·68
	150	2·90	16·6	2·79	16·0	2·84

menge wird also mit dem Steigen der Spannung bis zu 150 Volt dauernd ungünstiger. Dasselbe gilt in noch höherem Masse von der Ausnutzung der Energie. ($J^2 . Z$, siehe Tabelle 1, Stab 5 und 9, und Fig. 7, S. 710, die beiden mit C bezeichneten steilsten Kurven.)

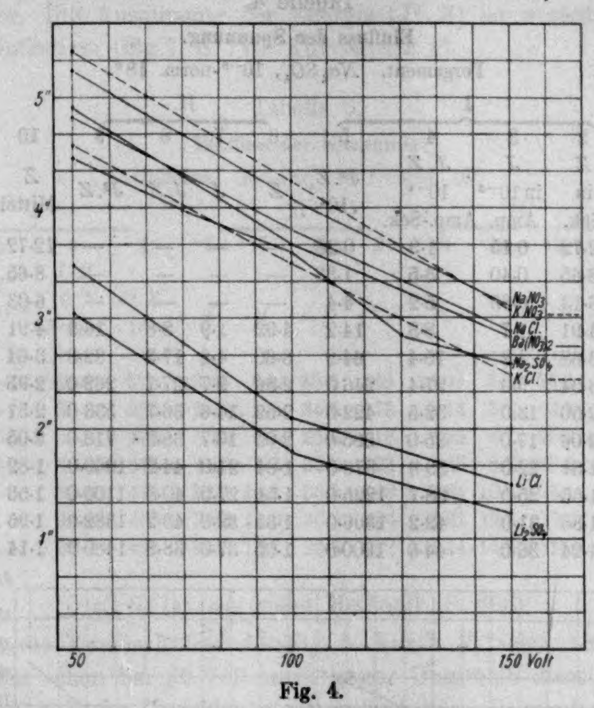


Fig. 4.

Einige andere Salze wurden im Bereich von 50—150 Volt untersucht (Tabelle 3 und Fig. 4). Die Kurven verlaufen bis auf geringe Abweichungen einander parallel. Durch die Art des Elektrolyten wird also nicht die Form der Kurve, sondern nur der Wert der Konstanten verändert. Um die Salze auf ihre Wirksamkeit untereinander zu vergleichen, brauchen also nur Bestimmungen bei einer Spannung ausgeführt zu werden, Versuche, die in dem Kapitel „Einfluss der Salze" beschrieben sind.

b) Pergament.

Verwandt wurde käufliches, gut gewaschenes Pergamentpapier. Störung der Neutralität konnte hier bei Na_2SO_4 als Elektrolyt und Rosolsäure als Indikator deutlich bis zu einer Spannung von 1 Volt herab festgestellt werden; das entspricht bei einem Elektrodenabstand von ca. 13 cm einem Spannungsabfall von 0·077 Volt/cm. Die gefundenen Zeit-

werte sind in der Tabelle 4 eingetragen; der Verlauf der Zeitkurve ist aus Fig. 5 (ausgezogene Kurve I) zu ersehen. Die Kurve ist wesentlich regelmässiger als bei Kollodium.

Tabelle 4.

Einfluss der Spannung.

Pergament. Na_2SO_4, 10^{-3}-norm. 18°.

	I				II					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Spannung in Volt	Z in Sek.	J in 10^{-4} Amp.	$J.Z$ 10^{-4} Amp.-Sek.	$J^2.Z$ $.10^4$	Z	J	$J.Z$	$J^2.Z$	Z Mittel	$\frac{Z_v}{Z_{v+25}}$
1	12·72	0·15	1·9	0·28	—	—	—	—	12·72	—
2	8·65	0·40	3·5	1·38	—	—	—	—	8·65	—
5	6·13	0·85	5·2	4·4	—	—	—	—	6·03	—
10	4·91	1·7	8·3	14·2	4·92	1·9	8·8	16·9	4·91	—
25	3·68	4·2	15·4	64·9	3·60	4·8	17·3	82·8	3·64	1·23
50	3·04	9·0	27·4	246·0	2·86	9·7	27·7	269·0	2·95	1·17
75	2·50	13.0	32·5	422·0	2·52	14·6	36·7	536·0	2·51	1·22
100	2·06	17·0	35·0	595·0	2·05	18·7	38·3	716·0	2·05	1·12
125	1·81	22·0	39·8	876·0	1·84	24·0	44·2	1060·0	1·82	1·25
150	1·55	25·0	38·7	1225·0	1·51	27·0	40·8	1100·0	1·53	1·13
175	1·36	31·0	42·2	1306·0	1·35	32·0	43·2	1382·0	1·35	1·18
200	1·24	36·0	44·6	1600·0	1·05	37·0	38·9	1480·0	1·14	

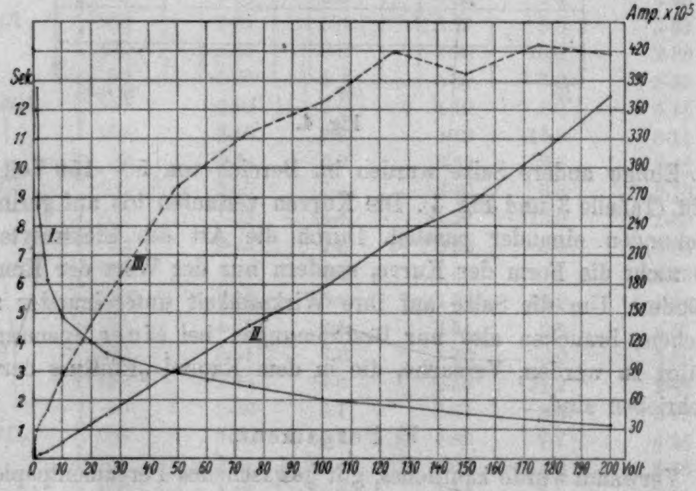


Fig. 5.

Die Kurve der I-Werte (Kurve II in Fig. 5) weicht von der geraden Linie nicht mehr ab, als bei Einschaltung eines konstanten Widerstands (siehe oben S. 706). Der Widerstand der Membran verändert sich also

mit der Spannung nicht. Die Kurve $J.Z$ steigt anfangs stark an, wird dann aber zur Abszissenachse nahezu parallel (siehe gestrichelte Kurve III in Fig. 5). Die Ausnutzung der Strommengen bei Erzeugung der Neutralitätsstörung verschlechtert sich also anfangs stark, später in geringerem Masse. Die Ausnutzung der Energie ($J^2.Z$) ist wesentlich besser als bei Kollodium (Fig 7, S. 710, Kurvenpaar P).

Tabelle 5.

Einfluss der Spannung.

Gelatine. Na_2SO_4, 10^{-3}-norm. 18°.

	I				II				III					
1	2	3	4	5	•6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Spannung in Volt	Z in Sek.	J in 10^{-4} Amp.	$J.Z$ 10^{-4} Amp.-Sek.	$J^2.Z$ $.10^4$	Z	J	$J.Z$	$J^2.Z$	Z	J	$J.Z$	$J^2.Z$	Z Mittel	$\frac{Z_v}{Z_{v+25}}$
50	16·92	3·6	60·9	219	13·65	3.3	45·0	149	16·07	3·5	56·2	197	15·55	1·86
75	9·92	5·1	50·6	254	6·93	5·0	34·6	173	8·14	5·2	42·3	220	8·33	1·58
100	5·33	7·1	37·8	272	5·13	6·5	33·6	218	5·25	6·7	35·2	236	5·25	1·20
125	4·41	9·2	40·6	373	4·25	8·7	36·9	323	4·43	8·7	38·5	336	4·36	1·30
150	3·31	11·2	37·1	415	3·29	10·3	33·9	349	3·31	10·6	35·1	390	3·30	1·23
175	2·70	12·9	34·8	450	2·62	11·8	30·9	364	2·61	12·6	32·9	407	2·66	1·24
200	2·16	14·7	31·7	466	2·09	13·7	28·6	392	2·14	14·5	31·0	450	2·13	

c) Gelatine (siehe Methodik, S. 696).

Wie die Tabelle 5 und die Fig. 6, Kurve N, zeigt, sind die Störungszeiten schon bei 50 Volt recht gross. Unterhalb dieser Spannung konnte ein sicherer Umschlag nicht mehr festgestellt werden. Der Verlauf ist im grossen und ganzen ähnlich wie bei den beiden andern Diaphragmen, aber die Lage der Kurve im Koordinatensystem ist deutlich nach rechts verschoben.

Eine weitere Eigentümlichkeit zeigt sich bei der Berechnung der Elektrizitätsmengen ($J.Z$[1]). Hier nimmt nämlich die zur Störung führende Elektrizitätsmenge mit der Zunahme der Spannung ab (siehe Fig. 6, Kurve I, II, III, entsprechend den drei Versuchsreihen), während sie bei Kollodium und Pergament zunimmt. Die Abnahme erfolgt zuerst schnell, dann langsamer. In allen drei Kurven macht sich bei 125 Volt während des langsamern Abfalls noch einmal ein vorübergehender Aufstieg bemerkbar, der nicht zufällig sein kann. — Die Berechnung der Energieausnutzung (Stab 5, 9 und 13 in Tabelle 5 und

[1]) Die Stromintensitätskurve verläuft annähernd so wie die bei Einschaltung eines konstanten Widerstandes (gestrichelte Kurve in Fig. 6, vgl. S. 706).

Fig. 7, Kurvenpaar *G*) zeigt zwar auch hier noch ein Ansteigen der Energiemengen mit dem Steigen der Spannung; dieses ist aber bedeutend geringer als bei den Versuchen mit Kollodium und Pergament.

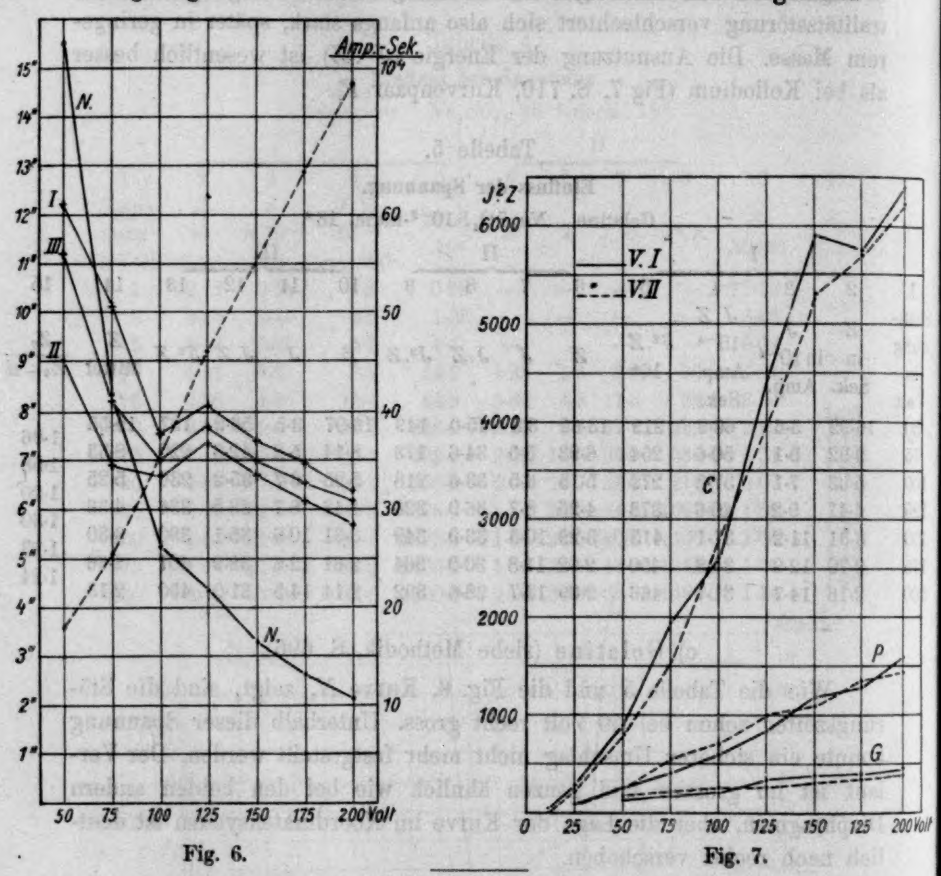


Fig. 6. Fig. 7.

Unsere Zeitspannungskurven ähneln gleichseitigen Hyperbeln[1]), deren Asymptoten parallel zu den Koordinatenachsen verlaufen, weichen aber besonders bei Kollodium und Pergament nicht unerheblich von solchen Hyperbeln ab, wie die Fig. 8 zeigt (gefundene Kurven ausgezogen, Hyperbelkurven gestrichelt).

Hätten wir es mit einer Hyperbelfunktion zu tun, so müsste die

[1]) Bei Kollodium und Pergament liegt auch eine bedeutende Ähnlichkeit mit Exponentialkurven von der Form $E = k . g^{-s}$ vor, worin E die Spannung, k und g Konstanten und s die Störungszeit bedeutet. Da diese Ähnlichkeit bei Gelatine fehlt, und ihr keine passende Bedeutung unterlegt werden konnte, so haben wir diese Frage nicht weiter verfolgt.

Kurve der Strommenge ($J.Z$) bezogen auf die Stromstärke, resp. Spannung, eine gerade, zur Abszissenachse parallele Linie ergeben. Dies ist nicht der Fall, wie die Figg. 3, 5 und 6 zeigen. Bei Kollodium und Pergament steigt die Kurve an, d. h. die Strommenge nimmt mit der Spannung zu, bei Gelatine dagegen nimmt die Strommenge ab[1]).

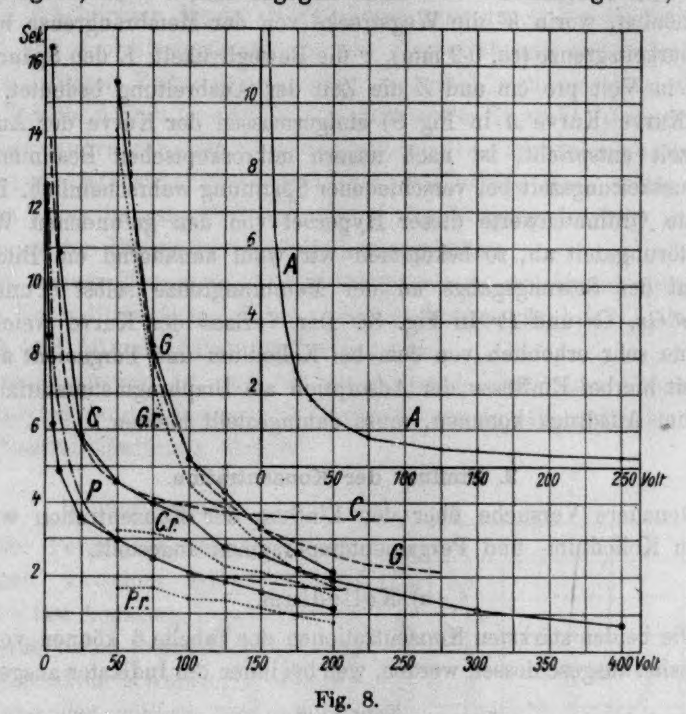


Fig. 8.

A priori hätte man wohl angenommen, dass die zur Neutralitätsstörung nötige Strommenge konstant sei. Wenn dies nicht der Fall ist, so kann man dies wohl nur in der Weise deuten, dass die ionensiebartigen Eigenschaften dieser Membranen sich bei Kollodium und Pergament mit der Zunahme der angelegten Spannung verschlechtern, bei Gelatine dagegen verbessern.

Die Hyperbelähnlichkeit unserer Zeitspannungskurven könnte auf Grund unserer im Kapitel Methodik (S.700) auseinandergesetzten Auffassung der Störungszeit eine Erklärung finden: Wir sahen diese als aus zwei

[1]) Der Quotient $\frac{Z_v}{Z_{v+25}}$ (Störungszeit bei der Spannung V dividiert durch die Störungszeit bei der Spannung $v + 25$), der in allen Tabellen angegeben ist, fällt bei Gelatine im Bereich von 50—125 Volt sehr stark ab, während er bei den andern Diaphragmen annähernd konstant bleibt.

Zeiten zusammengesetzt an, nämlich aus der eigentlichen (reduzierten) Störungszeit und aus der Ausbreitungszeit. Für diese letztere, da sie nur von der Wanderung des *OH*-Ions in freier Lösung abhängig ist, müsste eine reine Hyperbel (bezogen auf die Spannung) zutage treten. Diese Hyperbel ist annähernd nach der Formel: $W = 1{\cdot}036 . v . 10^{-5} . E . Z$ berechenbar, worin W die Wegstrecke von der Membrangrenze bis zur Sichtbarkeitsgrenze (ca. 0·2 mm), v die Beweglichkeit, E den Spannungsabfall in Volt pro cm und Z die Zeit der Ausbreitung bedeutet. Dass diese Kurve (Kurve A in Fig. 8) einigermassen der Kurve der Ausbreitungszeit entspricht, ist nach unsern mikroskopischen Bestimmungen der Ausbreitungszeit bei verschiedener Spannung wahrscheinlich. Ziehen wir die Ordinatenwerte dieser Hyperbel von den gefundenen Werten der Störungszeit ab, so bekommen wir wohl annähernd ein Bild vom Verlauf des Störungsgangs an der Membrangrenze selbst (Punktierte Kurve *Gr*, *Cr* und *Pr* in Fig. 8). Der Verlauf der Kurve weicht bei Gelatine sehr erheblich von dem bei Kollodium und Pergament ab. Inwieweit hierbei Einflüsse der Adsorption am Diaphragmenmaterial usw. mit zum Ausdruck kommen, muss dahingestellt bleiben.

2. Einfluss der Konzentration.

Genauere Versuche über den Einfluss der Konzentration wurden nur an Kollodium- und Pergamentdiaphragmen angestellt.

a) Kollodium.

Die beiden stärksten Konzentrationen der Tabelle 6 können von der Diskussion ausgeschlossen werden, weil bei ihnen der Indikator ausgeflockt

Tabelle 6.

Einfluss der Konzentration.

Kollodium. Na_2SO_4. 18°. 100 Volt Spannung.

1	2	3	4	5	6	7	8
	I			II			
Konzentration	Z in Sek.	J 10^{-4} Amp.	$J.Z$ 10^{-4} Amp.-Sek.	Z	J	$J.Z$	Z Mittel
$1{\cdot}10^{-1}$ -norm.	6·39	1115·0	7348·0	7·44	850·0	6324·0	6·91
$0{\cdot}5 . 10^{-1}$	6·27	670·0	4200·9	6·19	550·0	3404·5	6·18
$1{\cdot}10^{-2}$	2·54	120·0	304·8	2·44	200·0	488·0	2·49
$0{\cdot}5 . 10^{-2}$	3·15	95·0	299·2	3·06	135·0	412·1	3·10
$1{\cdot}10^{-3}$	3·31	20·0	66·2	3·40	21·0	71·4	3·35
$0{\cdot}5 . 10^{-3}$	3·19	12·0	38·1	3·29	16·0	52·6	3·24
10^{-4}	5·49	2·4	13·2	5·59	2·5	13·9	5·54
10^{-4}	7·51	1·4	10·9	7·11	1·4	9·9	7·31
0	10·42	0·8	8·3	8·22	0·7	5·7	9·32

war, und der Umschlag infolgedessen sehr unscharf und offenbar verspätet eintrat. Von $^1/_{100}$-norm. an bis zur unendlichen Verdünnung d. h. reinem, zweimal destilliertem Wasser (mit Indikator versetzt) nehmen die Zeiten der Neutralitätsstörung dauernd zu, und zwar anfangs langsam dann schneller (Fig. 9 ausgezogene Kurve I); zugleich nimmt die Stromstärke in sehr erheblichem Masse ab. Berechnet man durch Multiplikation der Zeiten mit den Stromstärken die zur Herbeiführung der Neutralitätsstörung nötigen Elektrizitätsmengen, so ergibt sich ein ganz anderes Bild. (Tabelle 6 Stab 4 und 7; Fig. 9, gestrichelte Kurve II.) Je geringer die Konzentration, um so geringer ist die Strommenge, welche zur Neutralitätsstörung führt. Dass dies so sein muss, wenn unsere ganzen Vorstellungen über die Natur der Vorgänge richtig sind, ist bereits in der Einleitung (S. 695) hervorgehoben.

In reinem Wasser ist die Elektrizitätsmenge, welche zur eben sichtbaren Neutralitätsstörung führt, zehnmal kleiner als bei $^1/_{1000}$-Normallösung und 50 mal kleiner als bei $^1/_{200}$-norm.

Bemerkenswert ist, dass bei Gegenwart des Indikators als einzigem Elektrolyten (ausser Spuren von Elektrolyt aus den Glasgefässen) bereits eine Neutralitätsstörung eintritt.

b) Pergament.

Bei Pergament bleibt die Störungszeit zwischen $0{\cdot}5 \,.\, 10^{-2}$ und $1 \,.\, 10^{-4}$ fast konstant. Bei $1 \,.\, 10^{-2}$ ist sie etwas kürzer (siehe Tabelle 7 und Fig. 9, punktierte Kurve III). Die Berechnung der nötigen Strommengen ergibt wieder, dass die Störung bei niederen Konzentrationen mit geringeren Strommengen eintritt als bei höheren (Fig. 9, —·—·— Kurve IV).

c) Gelatine.

Hier wurden nur wenige Versuche angestellt. So ergaben sich z. B. die Störungszeiten bei Na_2SO_4 $0{\cdot}2 \,.\, 10^{-3}$ und $0{\cdot}4 \,.\, 10^{-2}$ als praktisch gleich. Die Elektrizitätsmenge war auch hier stets bei der niederen Konzentration geringer als bei der höheren.

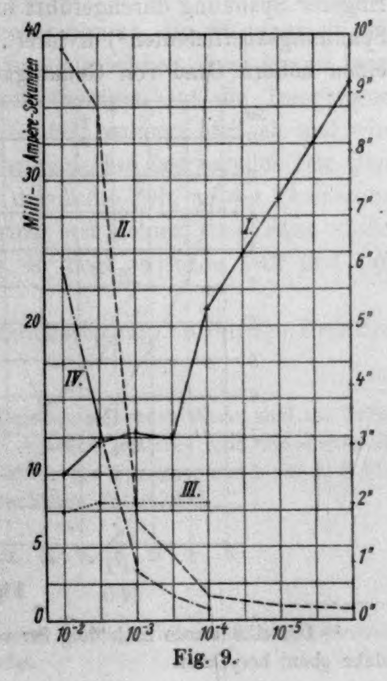


Fig. 9.

Tabelle 7.
Einfluss der Konzentration.

Pergament. Na_2SO_4. 18°. 100 Volt Spannung.

1	2	I		II			8
		3	4	5	6	7	
Konzentration	Z in Sek.	J 10^{-4} Amp.	$J.Z$ 10^{-4} Amp.-Sek	Z	J	$J.Z$	Z Mittel
$1·10^{-2}$-norm.	1·85	135	249·8	1·87	125	233·8	1·86
$0·5.10^{-2}$	2·04	67	136·6	1·99	65	129·4	2·01
$1·10^{-3}$	2·02	17	34·3	2·00	16	32·0	2·01
$0·5.10^{-3}$	1·95	9·4	18·3	2·06	8·6	17·7	2·00
1.10^{-4}	2·01	3·2	6·4	2·01	2·9	5·8	2·01

3. Einfluss der Temperatur.

Je eine Versuchsreihe wurde am gleichen Diaphragma angestellt. Nur bei Kollodium musste bei den höhern Temperaturen mehrmals eine neue Membran genommen werden, weil die vorhandene sich abgelöst hatte (Tabelle 8). Die Versuche wurden bei einer und derselben Spannung (100 Volt) durchgeführt. Da aber bei den höhern Temperaturen die Zeiten sehr kurz werden, so wurden auch Zeitbestimmungen mit geringerer Spannung durchgeführt und der gefundene Zeitwert durch den Spannungskoeffizienten[1]) dividiert. Dadurch gewinnt die Zeitbestimmung einen höhern Grad von Genauigkeit.

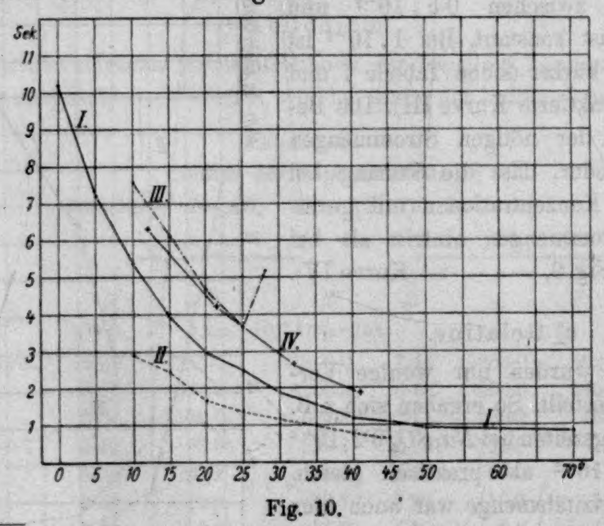


Fig. 10.

[1]) Derselbe wurde nach dem für verschiedene Spannungen gefundenen Werte (siehe oben) berechnet.

Tabelle 8.

Einfluss der Temperatur.

Kollodium. $Na_2SO_4 . 10^{-4}$. 100 Volt Spannung.

	I			II				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
t	Z	J	$Z.J$	Z	J	$Z.J$	Z	$\frac{Z_t}{Z_{t+5}}$
	in Sek.	10^{-4} Amp.	10^{-4}A.-Sek.				Mittel	
0°	10·30	17·5	180·3	10·06	11·5	115·7	10·18	
5	7·23	19·5	140·8	7·15	13·5	96·5	7·18	1·42
10	5·36	21·5	115·2	5·40	15·5	83·7	5·38	1·34
15	3·94	23	90·7	3·90	19·0	74·0	3·92	1·37
20	3·01[1]	25	75·2	2·95[1]	21·0	61·9	2·98	1·31
25	2·55	26·5	67·5	2·45	24·0	58·7	2·50	1·19
30	1·89	31·0	58·5	1·88[1]	25·5	47·9	1·88	1·33
35	1·56[1]	34·5	53·8	1·51[1]	27·0	40·7	1·53	1·23
40	1·16[1]	39·0	45·5	1.21	29·0	35·0	1·18	1·30
45[2]	1·00 (1·28)	42·0 (23)	42·0	1·08 (1·39)[1]	34·0 (17)	37·2	1·04	1·23
50[2]	0·88 (1·11)[1]	47·5 (25)	41·8	0·96 (1·18)[1]	36·0 (19)	34·6	0·92	1·13
60[3]	0·88 (1·42)[1]	51·0 (12·5)	44·9	0·88 (1·41)[1]	39·5 (10)	34·7	0·88	1·05
70[3]	0·82 (1·32)[1]	55·0 (14)	45·1	0·82 (1·32)[1]	43·5 (11)	37·3	0·82	1·06

a) Kollodium.

Wie aus der Tabelle 8 hervorgeht, nimmt die Störungszeit mit steigender Temperatur zuerst verhältnismässig schnell, dann immer langsamer ab. Die Kurve der Störungszeit (bezogen auf die Temperatur) — ausgezogene Kurve I in Fig. 10 — fällt anfangs steil ab und wird bei den höhern Temperaturen der Abszissenachse fast parallel. Der Quotient der Zeit bei der Temperatur t^0 durch die Zeit bei der Temperatur $t + 5^0$ wird mit der Temperatursteigerung erst kleiner, steigt dann wieder etwas an, um von neuem abzusinken. Er liegt zwischen 1·42 und 1·05 (Tabelle 8 Stab 9).

Die zur Hervorrufung der Neutralitätsstörung notwendige Elektrizi-

---

[1]) Neue Membran.

[2]) Die in der Kolonne Z und J in Klammer stehenden Werte sind die Zeiten resp. Stromstärken bei 50 Volt Spannung. Aus den letzteren sind die Zeiten für 100 Volt durch Division mit 1·28 (siehe Einfluss der Spannung und Anm. 1, S. 714) berechnet. Die wirklich bei 100 Volt beobachteten Werte sind.

	I	II
45°	1·05	1·16
50°	0·92	0·95

[3]) Z ist aus Z für 25 Volt (in Klammer) durch Division mit 1·60 berechnet. Die Membranen sind undurchsichtig geworden.

tätsmenge ($J.Z$) nimmt von den niedern Temperaturen zu den höhern anfangs dauernd ab, und zwar zuerst schnell und dann langsamer, um schliesslich wieder eine Tendenz zum Steigen zu zeigen (siehe Tabelle 8 Stab 4 und 7.). Bei noch höhern Temperaturen würde die $J.Z$-Kurve wieder erheblich ansteigen müssen, da die Stromintensität weiter wächst, die Zeit der Neutralitätsstörung aber vermutlich nur noch in ganz geringem Masse weiter abnimmt.

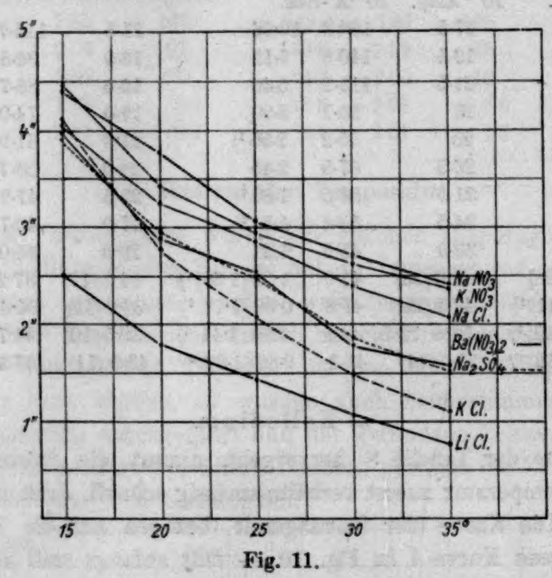


Fig. 11.

Im Bereich von 15—35° wurden Bestimmungen an verschiedenen Salzen gemacht (Tabelle 9 und Fig. 11). Die Kurven laufen annähernd parallel zueinander. Dies besagt, dass die Abhängigkeit der Neutralitätsstörung von der Temperatur bei den meisten untersuchten Salzen demselben Gesetz unterworfen ist, und dass nur der Wert einer Konstanten verschieden ist. Nur die Kaliumsalze geben Kurven von etwas steilerem Verlauf.

b) Pergamentpapier.

Die bei Pergament gefundenen Kurven hatten einen weniger gleichmässigen Verlauf. Auch hier nehmen die Störungszeiten mit der Temperatur ab, aber nicht mit der Gleichmässigkeit wie bei Kollodium (Tabelle 10). Infolgedessen zeigt der Quotient (t^0 dividiert durch $t + 5^0$) in den verschiedenen Temperaturbereichen ziemlich wechselnde Werte; er bewegt sich zwischen 1·14 und 1·46. Immerhin kommt auch hier ein konkaver Kurvenzug zum Ausdruck (Fig. 10, gestrichelte Kurve II).

Tabelle 9.

Einfluss der Temperatur.

Kollodium. 100 Volt Spannung.

1	2	3	4	5	6	7	8
		I		II			
Elektrolyt 10^{-3}-norm.	t	Z in Sek.	J in 10^{-4} Amp.	Z	J	Z Mittel	$\frac{Z_{t^0}}{Z_{t+5^0}}$
NaCl	15	4·02	7	4·09	—	4·05	1·24
	20	3·23	8	3·26	—	3·25	1·14
	25	2·85	9	2·87	—	2·86	1·18
	30	2·37	10	2·45	—	2·41	1·14
	35	2·05	11	2·08	—	2·06	
$NaNO_3$	15	4·41	6·2	4·42	—	4·41	1·17
	20	3·77	8·4	3·79	—	3·78	1·20
	25	3·04	9·2	3·11	—	3·07	1·12
	30	2·74	10·7	2·73	—	2·73	1.12
	35	2·44	12·7	2·43	—	2·43	
LiCl	15	2·50	6·8	2·54	6·2	2·52	1·40
	20	1·78	8·8	1·82	7·4	1·70	1·19
	25	1·39	10·3	1·50	8·6	1·45	1·33
	30	1·06	11·7	1·10	10·0	1·08	1·40
	35	0·75	13·0	0·80	11·5	0·77	
KCl	15	4·13	6·2	4·08	6·7	4·11	1·46
	20	2·80	8·0	2·78	9·0	2·79	1·34
	25	2·10	9·5	2·08	11·7	2·09	1·33
	30	1·47	11·0	1·56	13·2	1·51	1·39
	35	1·13	12·2	1·12	14·8	1·12	
KNO_3	15	4·50	7·0	4·46	9·5	4·48	1·30
	20	3·49	8·7	3·39	11·0	3·44	1·16
	25	3·10	10·4	2·80	12·2	2·95	1·09
	30	2·79	12·4	2·51	13·3	2·65	1·12
	35	2·69	13·8	2·09	15·0	2·39	
$Ba(NO_3)_2$	15	4·12	4·8	3·80	3·0	3·96	1·44
	20	2·88	6·0	2·92	7·0	2·90	1·17
	25	2·49	8·3	2·58	8·2	2·54	1·16
	30	1·80	9·9	1·87	9·5	1·83	1·15
	35	1·50	11·6	1·61	11·2	1·55	

Die Berechnung der zur Störung der Neutralität nötigen Elektrizitätsmengen (Tabelle 10, Stab 4 und 7) zeigt, dass die Elektrizitätsmenge auch hier mit der Temperatur sinkt.

c) Gelatine.

Solange die Gelatine fest bleibt, nimmt mit der Steigerung der Temperatur die Zeit der Neutralitätsstörung ab, zuerst schnell, in der Nähe

Tabelle 10.

Einfluss der Temperatur.

Pergament. Na_2SO_4, 10^{-3}-norm. 100 Volt Spannung.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	I			II				
t	Z in Sek.	J 10^{-4} Amp.	$Z.J$ 10^{-4} A.-Sek.	Z	J	$Z.J$	Z Mittel	$\frac{Z_{t^0}}{Z_{t+5^0}}$
10	2·76	16	46·1	2·92	13·9	40·6	2·84	1·19
15	2·44	17·9	43·7	2·43	15·5	37·6	2·43	1·46
20	1·66	20·0	33·2	1·67	17·8	29·7	1·66	1·20
25	1·36	21·5	29·2	1·40	19·0	26·6	1·38	1·22
30	1·14	23·0	26·2	1·13	20·5	23·2	1·13	1·14
35 [1])	0·99 (1·42)	27·0 (13·5)	26·7	1·00 (1·43)	24·0 (12·0)	24·0	0·99	1·26
40 [1])	0·77 (1·12)	29·6 (14·8)	22·8	0·80 (1·15)	27·0 (13·5)	21·6	0·78	1·22
45 [1])	0·60 (0·86)	32·6 (16·3)	19·6	0·64 (0·92)	29·6 (14·8)	18·9	0·62	

des Schmelzpunktes langsamer. Während der Verflüssigung nehmen die Zeiten sehr schnell an Länge zu (Tabelle 11 und Fig. 10 —.—.—- Kurve III). Im flüssigen Zustand der Gelatine tritt überhaupt keine Neutralitätsstörung mehr ein.

Tabelle 11.

Einfluss der Temperatur.

Gelatine. Na_2SO_4, 10^{-3}-norm. 100 Volt Spannung.

	I			II				
t	Z in Sek.	J 10^{-4} Amp.	$Z.J$ 10^{-4} A.-Sek.	Z	J	$Z.J$	Z Mittel	$\frac{Z_{t^0}}{Z_{t+5^0}}$
10	8·01	5·4	43·5	7·16	5·4	38·66	7·58	1·24
15	6·11	6·2	37·75	6·10	6·0	36·6	6·10	
18	5·28	6·6	34·80	5·25	6·6	34·65	5·26	1·32
20	4·60	6·9	31·7	4·64	6·9	32·02	4·62	1·25
25	3·67	7·9	28·99	3·67	7·8	28·62	3·67	
28	—	—	—	5·16	8·2	42·31	—	
30	[2])	8·7	—	[3])	8·6	—	—	

Beim Sinkenlassen der Temperatur bleibt die Neutralitätsstörung aus, bis die Gelatine wieder erstarrt ist. Man bekommt also bei Temperaturen, bei welchen vorher in kurzer Zeit Rotfärbung auf der Anodenseite eintrat, infolge der bekannten Hysterese, noch keine Rotfärbung.

[1]) Die in Klammern stehenden Werte sind die wirklich beobachteten Werte bei 50 Volt. Aus diesen sind die Z-Werte bei 100 Volt durch Division mit 1·43 (siehe Spannung) erhalten

[2]) Keine Färbung, Gelatine ist geschmolzen.

[3]) Die Zeit steigt während des Schmelzens von 8·2″ bis 55″.

Der Eintritt der Neutralitätsstörung ist also an den Gelzustand der Gelatine gebunden. Dies harmoniert mit unserer Auffassung, dass der Prozess der Neutralitätsstörung nicht auf der Gegenwart der Gelatine als chemische Substanz, sondern auf ihrer Struktur basiert. Diese lockert sich in der Nähe des Schmelzpunktes und wird bei der Verflüssigung ganz aufgehoben.

d) Eiereiweiss.

(2 mm dicke Scheiben aus geronnenem, mit Alkohol extrahiertem und gewaschenem Hühnereiweiss, aufgekittet und zwei Tage mit $Na_2SO_4 \cdot 10^{-3}$ durchtränkt).

Auch hier ist, wie die Tabelle 12 zeigt, in gleicher Weise eine Abnahme der Störungszeiten mit dem Steigen der Temperatur zu konstatieren, wie bei den übrigen Diaphragmen. Der Verlauf der Kurve ist aus Fig. 10 (ausgezogene Kurve IV) zu ersehen.

Tabelle 12.

Eiereiweiss. $Na_2SO_4 \cdot 10^{-3}$-norm. Indikator: Phenolphtalein.

Spannung 106 Volt.

t	Z in Sek.	$\frac{Z_t}{Z_{t+10^0}}$
12°	6·3	
		1·46
22	4·3	
		1·63
32	2·63	
		1·38
42	1·9	

Die bei Gelatine gefundene Kurve kann von der Diskussion ausgeschlossen werden, weil das Diaphragma deutlich erkennbar durch die Temperatur verändert wird. Ein Vergleich der drei andern Kurven (Fig. 10) zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf, nur die Pergamentkurve verläuft etwas flacher. Man wird annehmen dürfen, dass der Temperaturbeeinflussung überall das gleiche Gesetz zugrunde liegt, und dass die Verschiedenheiten in der Höhenlage der Kurven nur durch eine für die Art jedes Diaphragmas charakteristische Konstante hervorgerufen wird.

Wir stellen uns vor (siehe Einleitung S. 691), dass der Prozess der Neutralitätsstörung mit den kapillarelektrischen Phänomenen in engem Zusammenhang steht, und dass andererseits die Ionen des Wassers eine wesentliche Rolle bei demselben spielen. Es wird also neben einer Änderung in der Menge der aktiven Ionen durch die Temperatur vor allem der Einfluss der Temperatur auf alle diejenigen Faktoren in Rücksicht zu ziehen sein, welche in der Helmholtzschen Formel der Elektroendosmose ein Rolle spielen. Diese lautet in der jetzt üblichen Form:

$$v = \frac{q \cdot \varepsilon \cdot E \cdot D}{4 \pi \eta l}.$$

Nicht geändert werden bei der Steigerung der Temperatur die Dimensionen des Diaphragmas, der Elektrodenabstand und das Potentialgefälle E. Geringfügig wird auch innerhalb der untersuchten Temperaturgrenzen, nach dem, was darüber bekannt ist, die Veränderung der Dielektrizitätskonstante D und des Potentials der elektrischen Doppelschicht ε anzuschlagen sein. Die Menge der Neutralsalzionen kann wegen der hohen Verdünnung (10^{-8}) als annähernd konstant angenommen werden.

Es bleiben also als wesentlichste Faktoren die innere Reibung der Flüssigkeit, welche der des Wassers gleichgesetzt werden kann, und die

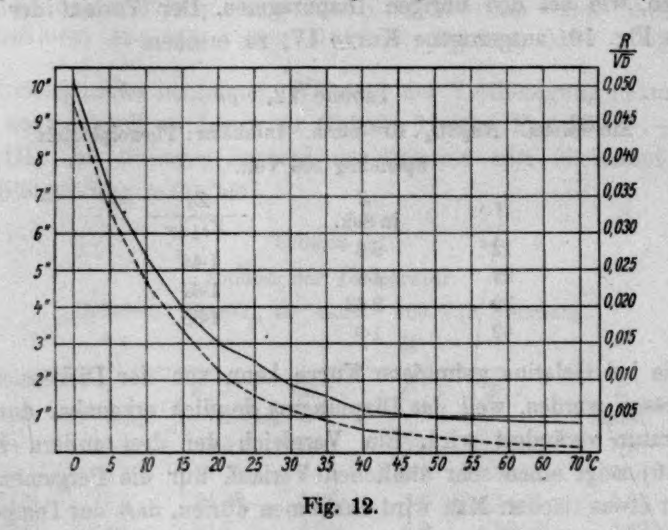


Fig. 12.

aktive Menge der $H^{\cdot}$-, resp. OH'-Ionen, d. h. die Wurzel aus der Dissociation des Wassers. Wir haben daher die Werte des Ausdrucks $\frac{R}{\sqrt{D}}$ worin R die innere Reibung, D die Dissociation des Wassers[1]) bedeutet, für verschiedene Temperaturen berechnet und eine wenn auch nicht vollständige, so doch genügende Übereinstimmung mit der Störungskurve erhalten [Fig. 12 für Kollodium und Fig. 13 (S. 691); für Pergament gefundene Kurve ausgezogen, berechnete gestrichelt].

---

[1]) Als Werte für die Dissociation des Wassers wurden die Zahlen von Lorenz und Böhi (Landolt und Börnstein 4. Aufl. S. 1187) zugrunde gelegt.

4. Einfluss der Dicke des Diaphragmas.

Wenn es sich bei unserem Phänomen im wesentlichen um eine mit der Elektroendosmose in ihren Ursachen verwandte Erscheinung handelte, dann sollte die Schichtdicke bei gleichbleibender Stromstärke auf die Grösse der Neutralitätsstörung keinen Einfluss haben. Denn in der von Helmholtz[1]) abgeleiteten Formel für die Elektroendosmose spielt die Länge der Kapillaren keine Rolle.

Versuche nach dieser Richtung wurden an Gelatine angestellt, weil bei dieser die Dicke der Schicht auf die Stromstärke keinen nennenswerten Einfluss hat. Versuche an Gelatine sind nun immer mit einem etwas grössern Fehler behaftet, als an andern Diaphragmen, weil offenbar die Geschwindigkeit des Erstarrens und andere Momente auf die Zeit der Neutralitätsstörung einen gewissen Einfluss haben, Momente, die experimentell bisher nicht vollkommen zu beherrschen waren. Innerhalb dieser Fehlergrenzen stimmen die Zeiten der Neutralitätsstörung bei verschiedenen dicken Diaphragmen genügend miteinander überein (siehe Tabelle 13). Es kann also wohl nach den bisherigen Versuchen behauptet werden, dass die Schichtdicke in der Tat ohne Einfluss ist.

Tabelle 13.

5% Gelatine. Na_2SO_4, 10^{-3}-norm. 100 Volt Spannung. 18°.

1	2	3	4	5	6
Dicke der Gelatineschicht	Apparat Nr. 1 Z in Sek.	J in 10^{-4} Amp.	Apparat Nr. 2 Z	J	Z_{mittel}
1·5 cm	4·94	25	5·13	20	5·03
0·8 „	5·37	27	4·88	27	5·12
0·4 „	4·59	22	4·96	21	4·72

5. Einfluss der Natur der Salze.

a) Kollodium.

Die Rotfärbung, die bei Elektrolyse an Kollodiumdiaphragmen auftritt, ist in verschiedenen Salzlösungen nicht von gleicher Schärfe. Sie ist bei Natriumsalzen und Lithiumsalzen ausnahmslos sehr scharf, und die an verschiedenen Membranen gewonnenen Zahlenwerte differieren sehr wenig voneinander. Dagegen war bei Kalium- und Ammoniumsalzen und bei den Salzen der zweiwertigen Kationen, mit Ausnahme des Magnesiums, die Färbung sehr oft schwach und undeutlich; auch

[1]) $U = \frac{\sigma . J . \varepsilon}{4\pi . k^2}$ Wied. Ann. 7, 354 (1879).

stimmten die Zeiten der Neutralitätsstörung bei verschiedenen Membranen bei einer und derselben Salzlösung nicht gut überein. In einigen Fällen, namentlich bei Bariumsalzen, wurde eine Gelbfärbung der Membranen infolge von Adsorption der Rosolsäure beobachtet, welche bei Stromumkehrung nicht verschwand. Im Laufe eines Versuchs wird die Zeit der Rotfärbung bei den Salzen von *K*, NH_4, *Ba*, *Sr* und *Ca* allmählich immer kleiner. Es scheint dies darauf hinzudeuten, dass sich die Membranen während des Versuchs verändern. Aus diesen Gründen ist es schwierig, den Einfluss der Kationen auf die Neutralitätsstörung bei Kollodiumdiaphragmen festzustellen. Der Einfluss der Anionen ist dagegen recht klar und eindeutig.

Tabelle 14.

Einfluss der Anionen.

Kollodium. 100 Volt Spannung.

	I						II							
	18°			25°			18°			25°				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Elektrolyt 10^{-3}-norm.	*Z* in Sek.	*J* in 10^{-4} Amp.	*J*.*Z* in 10^{-4} Amp. Sekunden	*Z*	*J*	*J*.*Z*	*Z*	*J*	*J*.*Z*	*Z*	*J*	*J*.*Z*	Mittel $Z_{18°}$	$Z_{25°}$
Neutral. *Na*-Citratgemisch	2·5	19·0	47·5	1·76	22	38·72	2·55	—	—	1·91	—	—	2·52	1·83
„ *Na*-Phosphatgem.	2·81	8·3	23·32	2·21	10·5	23·2	2·68	13·5	36·18	1·95	17·0	33·15	2·74	2·08
$Na_2C_2O_4$	3·11	15·0	46·65	2·05	17·4	35·67	3·09	10·5	32·44	2·05	12·5	25·62	3·10	2·05
Na_2SO_4	3·40	16·0	54·4	2·35	20·0	47·0	3·39	16·0	54·24	2·37	20·0	47·40	3·40	2·36
NaJ	3·17	9·5	30·11	2·41	11·5	27·71	3·12	6·0	18·72	2·43	9·0	21·87	3·15	2·42
NaBr	3·36	17·0	57·2	2·68	19·0	50·92	3·14	20·0	62·8	2·50	22·5	56·25	3·25	2·59
NaCl	3·82	15·0	57·30	2·85	19·0	54·15	3·81	14·0	53·34	2·87	18·0	51·66	3·81	2·86
$NaNO_3$	4·12	8·0	32·96	3·04	9·2	27·96	4·07	8·0	32·56	3·04	9·2	27·96	4·09	3·04

Aus der Tabelle 14 ergibt sich für $\frac{1}{1000}$-norm. Lösungen der *Na*-Salze, dass die Störungszeiten im allgemeinen bei den mehrwertigen Anionen kleiner sind als bei den einwertigen. Nur SO_4 fällt bei 18° aus dieser Anordnung heraus, während es sich ihr bei 25° einfügt. Man kann nach den Zeiten die Anionen folgendermassen ordnen:

$$18°: \begin{array}{ccccccccccccccc} \text{Citrat} & > & PO_4 & > & C_2O_4 & > & J & > & Br & > & SO_4 & > & Cl & > & NO_3 \\ 2·52 & & 2·74 & & 3·10 & & 3·15 & & 3·25 & & 3·40 & & 3·81 & & 4·04 \end{array}$$

$$25°: \begin{array}{ccccccccccccccc} \text{Citrat} & > & C_2O_4 & > & PO_4 & > & SO_4 & > & J & > & Br & > & Cl & > & NO_3 \\ 1·83 & & 2·05 & & 2·08 & & 2·36 & & 2·42 & & 2·59 & & 2·86 & & 3·04 \end{array}$$

Die Störungszeiten nehmen von links nach rechts zu, oder, was dasselbe bedeutet: Je mehr ein Anion in der Reihe nach links gelegen

ist, um so mehr wirkt es fördernd auf die Neutralitätsstörung ein, wie dies durch $>$ Zeichen zum Ausdruck gelangt.

Diese Anionreihen haben grosse Ähnlichkeit mit verschiedenen andern in der Literatur angegebenen, z. B. mit denen für die innere Reibung usw. Eine Zusammenstellung dieser Reihen findet sich bei Traube[1]).

Auch bei den Salzen anderer Kationen wurde ein ähnliches Verhalten festgestellt (Tabelle 15). So ist die Zeit bei $\frac{(Li)_2 SO_4}{2}$ kleiner als bei $LiCl$ und ebenso bei $\frac{(NH_4)_2 SO_4}{2} < (NH_4)Cl < (NH_4)NO_3$. Es fehlt aber nicht an Ausnahmen. So ist die Zeit bei $\frac{CaCl_2}{2}$ kleiner als bei $\frac{CaSO_4}{2}$, und die K-Salze ordnen sich nach der Störungszeit: $KCl < KNO_3 < \frac{K_2SO_4}{2}$. Es sind dies aber Salze, bei denen der Umschlag sehr unscharf und daher sehr variabel ist.

Eine Ordnung nach den berechneten Elektrizitätsmengen ist nicht gut möglich, da 1. bei den einzelnen Versuchen am gleichen Salz die Ampèrezahlen oft nicht unwesentlich voneinander abweichen, und 2. die einzelnen Salze untereinander sehr grosse Unterschiede in den Ampèrezahlen ergaben, viel grössere, als man nach der Leitfähigkeit der Lösungen erwarten sollte. Es könnte dies so erklärt werden, dass die einzelnen Salze die Durchlässigkeit der Membranen in verschiedenem Masse beeinflussen. Es sei übrigens darauf hingewiesen, dass auch Perrin bei seinen Versuchen über die Wasserbewegung unter dem Einfluss verschiedener Salze keine Rücksicht auf die Stromstärke genommen hat.

Eine Übersicht über die untersuchten Kationen gibt die Tabelle 15. Es ergeben sich daraus je nach dem, ob die Kationen als SO_4-Salze, als Cl-Salze oder als NO_3-Salze vorliegen, folgende Reihen:

SO_4-Salze: 18°: *Li* (1·79) *Mg* (2·91) *Na* (3·40) NH_4 (5·48) *K* (5·73) *Rb* (6·67) *Cs* (7·0) *Ca* (7·05)
25°: *Li* (1·11) *Mg* (2·09) *Na* (2·36) *K* (3·53) NH_4 (4·18) *Rb* (4·61) *Cs* (5·1) *Ca* (5·31)

Cl-Salze: 18°: *Li* (2·11) *Mg* (3·33) *Ca* (3·40) *Na* (3·81) *Ba* (4·10) *Sr* (4·71) *K* (4·78) NH_4 (6·52) $Co(NH_3)_6$ (12·5)
25°: *Li* (1·44) *Ca* (2·14) *Mg* (2·30) *Na* (2·86) *Ba* (3·04) *Sr* (3·48) *K* (3·62) NH_4 (4·85)

NO_3-Salze:						
18°:	*Na*	*Ca*	*Ba*	*K*	*La*	NH_4
	4·09	4·19	4·6	5·06	7·1	7·20
25°:	*Ca*	*Na*	*Ba*	*K*	*La*	NH_4
	2·85	3·04	3·05	3·58	5·0	5·51

Man erkennt, dass manche Kationen je nach den Anionen, mit

[1]) Pflügers Arch. 132, 513 (1910).

denen sie sich gleichzeitig in Lösung befinden, einen verschiedenen Platz haben. Immerhin ist ersichtlich, dass *Li* die kürzesten, $Co(NH_3)_6$

Tabelle 15.

Einfluss der Kationen.

Kollodium. Spannung 100 Volt.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	18°			25°					
Elektrolyt 10^{-3}-norm.	Z in Sek.	J in 10^{-4} Amp.	$J.Z$ in 10^{-4} Amp. Sekunden	Z	J	$J.Z$	Mittel Z_{18^0}	Mittel Z_{25^0}	Bemerkungen
Li_2SO_4 I	1·78	4·1	7·30	1·11	5·8	6·44	1·79	1·11	Färbung sehr scharf
II	1·80	7·1	12·8	1·12	10·2	11·4			
$LiCl$ I	2·1	7·3	15·3	1·39	10·3	14·3			
II	2·1	6·8	14·3	1·50	8·6	12·9	2·11	1·44	dasselbe
Na_2SO_4 I	3·4	16·0	54·4	2·35	20·0	47·0			
II	3·39	16·0	54·2	2·37	20·0	47·4	3·40	2·36	„
$NaCl$ I	3·82	15·0	57·3	2·85	19·0	54·15			
II	3·81	14·0	53·34	2·86	18·0	51·16	3·81	2·86	„
$NaNO_3$ I	4·12	8·0	32·96	3·04	9·2	27·96			
II	4·07	8·0	32·56	3·04	9·2	27·96	4·09	3·04	„
$(NH_4)_2SO_4$ I	4·56	12·5	57·0	3·50	14·3	50·5			sehr schwach
II	5·92	10·5	62·16	4·48	12·8	57·3			„ „
III	5·96	12·7	75·6	4·57	14·6	67·8	5·48	4·18	
NH_4Cl I	6·52	11·5	74·9	4·87	13·2	64·3			scharf
II	6·52	13·3	86·8	4·84	15·1	73·1	6·52	4·85	„
NH_4NO_3 I	7·3	16·5	120·4	5·46	18·7	102·2			schwach
II	7·10	16·5	117·2	5·56	18·5	102·8	7·20	5·51	scharf
K_2SO_4 I	5·60	8·5	47·6	3·54	10·5	37·4			sehr schwach
II	5·86	8·8	51·48	3·53	10·6	32·2	5·73	3·53	„ „
KCl I	3·51	7·6	24·0	2·10	9·5	19·7			schwach
II	3·50	8·5	29·8	2·08	11·7	24·3			„
III	5·98	8·2	49·0	3·98	10·0	39·8			sehr schwach
IV	5·92	9·0	53·2	3·97	11·0	43·7			„ „
V	4·85	6·5	31·6	3·80	8·9	33·8			„ „
VI	4·95	7·9	39·1	3·83	10·0	38·3	4·78	3·62	„ „
KNO_3 I	4·09	7·7	31·5	3.10	10·4	32·24			gut
II	3·68	13·6	50·0	2·80	11·2	31·36			„
III	6·26	7·5	46·9	4·27	9·5	40·2			sehr schwach
IV	6·20	11·0	68·2	4·16	12·8	53·2	5·06	3·58	„ „
Rb_2SO_4 I	6·70	11·0	73·7	4·65	13·0	60·4			„ „
II	6·65	10·0	66·5	4·58	12·0	54·9	6·67	4·61	„ „
Cs_2SO_4 I	6·93	10·8	74·8	5·13	13·0	66·7			
II	7·08	7·5	52·5	5·07	9·5	48·2	7·00	5·10	gut
$MgSO_4$ I	2·96	14·0	41·4	2·13	16·2	34·0			sehr scharf
II	2·86	12·0	37·9	2·06	14·1	29·0	2·91	2·09	„ „
$MgCl_2$ I	3·34	9·4	31·4	2·33	11·5	26·8			„ „
II	3·32	13·3	41·7	2·28	15·5	35·3	3·33	2·30	„ „
$CaSO_4$ I	3·05	10·5	33·2	2·21	13·2	29·2			sehr schwach
II	8·90	6·0	53·4	6·73	8·0	53·84			„ „
III	9·21	10·5	96·7	7·00	13·0	91·0	7·05	5·31	„ „
$CaCl_2$ I	3·92	9·5	37·0	2·2	11·6	25·5			schwach
II	3·16	8·0	25·3	2·1	10·0	21·0			„

Tabelle 15 (Fortsetzung).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	18°			25°					
Elektrolyt 10^{-3}-norm.	Z in Sek.	J in 10^{-4} Amp.	$J.Z$ in 10^{-4} Amp. Sekunden	Z	J	$J.Z$	Mittel $Z_{18°}$	Mittel $Z_{25°}$	Bemerkungen
$CaCl_2$ III	3·13	7·8	24·4	2·12	10·2	21·6	3·40	2·14	gut
$Ca(NO_3)_2$ I	4·27	10·5	44·8	2·89	12·7	30·0			schwach
II	4·11	8·2	33·8	2·82	10·4	29·3	4·19	2·85	gut
$SrCl_2$ I	4·1	8·0	32·8	2·36	10·0	23·6			"
II	5·03	8·5	42·8	4·01	10·0	40·1			schwach
III	5·00	8·0	40·0	4·07	10·0	40·7	4·71	3·48	"
$BaCl_2$ I	3·53	8·5	30·0	2·13	10.5	22·36			sehr schwach
II	3·59	4·0	14·3	2·20	5·5	12·1			" "
III	4·19	6·5	27·2	3·84	8·6	33·0	4·10	3·04	" "
IV	5·10	2·0	10·2	4·0	6·6	26·4			" "
$Ba(NO_3)_2$ I	3·78	9·5	35·9	2·49	8·3	20·68			" "
II	3·52	4·9	17·25	2·58	8·2	21·15			gut
III	5·56	6·0	33·36	3·57	7·8	37·7	4·60	3·05	"
IV	5·55	4·5	24·9	3·55	6·5	23·1			schwach
$La(NO_3)_3$ I	7·0	3·5	24·5						gut
II	7·5	20·0	150·0	5·0	22·0	110			"
III	6·8	17·0	115·7				7·1	5·0	"
$Co(NH_3)_6Cl_3$ I	13	18·0	234·0						schwach
II	12	13	156·0				12·5		"

die längsten Zeiten gibt. Folgende Reihe scheint auf Wahrscheinlichkeit Anspruch erheben zu können:

$$Li > Mg > [Ca] > Na > [Ca] > Ba > Sr > [NH_4] > K$$
$$> Rb > Cs > [Ca] > [NH_4] > Co(NH_3)_6$$

Zweifelhafte Kationen sind in [ ] gedruckt. Auffallend ist die Stellung des *Mg*.

b) Pergament.

Über den Einfluss der Anionen wurden hauptsächlich Untersuchungen an *Na*-Salzen angestellt (Tabelle 16). Die Anionen ordnen sich hier nach den Störungszeiten bei 18° genau so wie bei Kollodium, für die Temperatur von 25°. Bei 25° tritt eine geringe Verschiebung ein. Auch hier stehen aber stets das Citrat und die zweiwertigen Anionen an einem Ende, das NO_3 und die andern einwertigen am andern Ende.

Na-Salze: 18°: Citrat $> PO_4 > C_2O_4 > SO_4 > J > Br > Cl > NO_3$
1·74 1·95 2·04 2·84 2·88 2·30 3·08 3·75

25°: Citrat $> C_2O_4 > PO_4 > Br > SO_4 > J > Cl > NO_3$
1·45 1·47 1·75 2·23 2·30 2·33 2·74 2·99

Tabelle 16.

Einfluss der Anionen.

Pergament. Spannung 50 Volt.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	18°					25°				
	I		II			I		II		
Elektrolyt 10^{-3}-norm.	Z in Sek.	J in 10^{-4} Amp.	Z	J	Z Mittel	Z	J	Z	J	Z Mittel
Neutral. Na-Citratgemisch	1·74	6·9	1·75	6·4	1·74	1·44	8·0	1·47	7·7	1·45
Neutr. Na-Phosphatgemisch	1·92	4·5	1·99	4·1	1·95	1·79	5·3	1·70	4·8	1·75
$Na_2C_2O_4$	2·00	7·0	2·08	6·8	2·04	1·44	8·4	1·51	7·9	1·47
Na_2SO_4	2·86	7·9	2·83	8·0	2·84	2·36	9·5	2·24	9·2	2·30
NaJ	2·92	8·0	2·84	7·2	2·88	2·31	9·2	2·35	8·1	2·39
$NaBr$	2·92	7·4	2·89	7·2	2·90	2·23	8·6	2·23	8·4	2·23
$NaCl$	3·12	7·5	3·04	7·1	3·08	2·74	9·1	2·74	8·5	2·74
$NaNO_3$	3·76	8·2	3·74	7·8	3·75	2·98	9·6	3·01	9·3	2·99

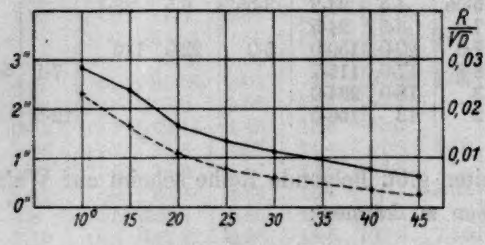


Fig. 13.

Auch bei den Salzen anderer Kationen (Tabelle 17) wurden stets die kürzesten Zeiten bei SO_4, längere bei Cl und die längsten bei NO_3 beobachtet.

Der Einfluss der Kationen wurde, wo es angängig war, wieder am Sulfat, Chlorid und Nitrat untersucht. Der Farbumschlag war bei allen untersuchten Kationen (im Gegensatz zu Kollodium) scharf und deutlich. Alle drei Reihen ergaben vollkommen übereinstimmende Resultate.

Cl-Salze:	NH_4 >	Li >	K >	Na >	Mg >	Ba >	Ca >	$Co(NH_3)_6$
18°:	1·97	2·52	2·88	3·08	3·99	4·99	5·01	8·82
25°:	1·60	1·65	2·55	2·74	3·31	4·05	4·13	5·86

SO_4-Salze:	NH_4 >	Li >	K >	Cs >	Na >	Mg >	Ca
18°:	1·82	2·08	2·28	2·44	2·84	3·36	4·06
25°:	1·54	1·58	1·80	1·98	3·30	2·86	3·33

Tabelle 17.

Einfluss der Kationen.

Pergament.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	I		II			I		II		
Elektrolyt 10^{-3}-norm.	Z in Sek.	J in 10^{-4} Amp.	Z	J	Z Mittel	Z	J	Z	J	Z Mittel
Li_2SO_4 [1])	2·07	6·4	2·09	6·3	2·08	1·61	7·6	1·55	7·3	1·58
$LiCl$ [1])	2·57	6·6	2·47	6·8	2·52	1·65	7·9	1·65	7·9	1·65
K_2SO_4 [1])	2·29	10·5	2·27	10·6	2·28	1·79	11·8	1·82	11·5	1·80
KCl [1])	2·83	10·5	2·97	9·8	2·88	2·52	11·8	2·59	11·0	2·55
KNO_3 [1])	3·00	11·4	2·99	10·4	3·00	2·62	12·9	2·69	12·3	2·65
$(NH_4)_2SO_4$ [1])	1·83	10·6	1·82	10·7	1·82	1·53	12·0	1·55	12·2	1·54
NH_4Cl [1])	1·96	10·1	1·98	9·4	1·97	1·61	11·7	1·60	11·4	1·60
NH_4NO_3 [1])	2·56	9·1	2·58	9·2	2·57	2·18	10·1	2·18	10·6	2·18
Cs_2SO_4 [1])	2·41	10·4	2·47	9·9	2·44	1·95	11·5	2·01	11·3	1·98
$MgSO_4$ [2])	4·27 (3·47)	4·4	4·05 (3·29)	4·3	4·16 (3·38)	3·57 (2·90)	5·1	3·49 (2·84)	4·7	3·52 (2·87)
$MgCl$ [2])	5·02 (4·08)	4·5	4·75 (3·94)	4·2	4·92 (4·01)	4·03 (3·36)	5·0	4·02 (3·27)	4·8	4·07 (3·31)
$CaSO_4$ [2])	4·94 (4·01)	3·2	5·07 (4·12)	3·6	5·00 (4·06)	4·04 (3·28)	3·6	4·16 (3·38)	4·0	4·10 (3·33)
$CaCl_2$ [2])	6·25 (5·08)	5·1	6·15 (5·00)	4·9	6·18 (5·04)	5·03 (4·08)	5·0	5·03 (4·17)	5·5	5·08 (4·12)
$Ca(NO_3)_2$ [2])	7·32 (5·95)	4·4	7·02 (5·70)	4·6	7·17 (5·82)	6·06 (4·92)	4·9	5·88 (4·18)	4·4	5·97 (4·85)
$BaCl_2$ [2])	6·03 (4·90)	5·2	6·12 (4·97)	4·7	6·07 (4·93)	4·96 (4·03)	5·7	5·02 (4·08)	5·4	4·49 (4·05)
$Ba(NO_3)_2$ [2])	6·58 (5·35)	4·2	6·86 (5·58)	4·3	6·62 (5·46)	5·66 (4·52)	4·7	5·53 (4·50)	4·8	5·59 (4·51)
$La(NO_3)_3$ [3])	9·08 (13·0)	28·0	8·57 (12·25)	20·0	8·82 (12·60)	6·87 (9·82)	41·0	6·49 (9·28)	31·0	6·68 (9·55)
$Co(NH_3)_6Cl_3$ [3])	8·37 (12·0)	29·0	9·28 (13·25)	23·0	8·82 (12·60)	5·70 (8·15)	33·0	6·03 (8 62)	27·0	5·86 (8·38)

NO_3-Salze:	NH_4	>	K	>	Na	>	Ba	>	Ca	>	La
18°:	2·57		2·28		3·75		5·34		5·82		8·82
25°:	2·18		1·80		2·99		9·54		4·85		6·68

Es ergibt sich daher die Reihe:

$$NH_4 > Li > K > Cs > Na > Mg > Ba > Ca > La > Co(NH_3)_6$$

c) Gelatine.

Mit Gelatine wurden Versuche an reiner, mit Salzlösung dialysierter Gelatine und an chromierten Gelatinehäutchen angestellt. (Versuchsanordnung siehe unter Methodik.) Beide Versuchsreihen ergaben verschiedene Resultate. Die Untersuchung beschränkte sich auf wenige Salze.

1. Reine Gelatine: Alle Lösungen waren 10^{-3}-norm. Die Spannung

[1]) Spannung 50 Volt.

[2]) Als Spannung wurde, um grössere Zeitdifferenzen zu erhalten, 25 V. benutzt. In Klammern stehen die Z-Werte für 50 Volt, erhalten durch Division der Z-Werte bei 25 Volt mit 1·23 (siehe Spannung)).

[3]) Wegen der schwachen Färbung bei 50 Volt wurde 100 Volt genommen. Z-Werte bei 50 Volt in ( ) und durch Multiplikation mit 1·43 (siehe Spannung) erhalten.

betrug 106 Volt, Temperatur 18°. Von Anionen wurden an *Na*-Salzen verglichen: CO_3[1]), SO_4, PO_4[2]) und *Cl*.

Sie ordneten sich in folgende Reihe:

$$\underset{4''}{CO_3} > \underset{5''}{SO_4} > \underset{9{\cdot}2''}{Cl} > \underset{13{\cdot}7''}{PO_4}$$ [3])

Die angegebenen Zahlen stammen von Versuchen mit Rosolsäure als Indikator. Bei CO_3 und SO_4 schlug auch noch Phenolphtaleïn nach kaum längern Zeiten in Rosa und Rot um, bei *Cl* und PO_4 dagegen nicht! Die Neutralitätsstörung bei Gemischen von schwachen Säuren und Basen (H_2CO_3 und $NaHCO_3$, bzw. NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4) ist bemerkenswert, weil hier ein an und für sich nur schwer zu störendes Gleichgewicht vorliegt.

Von Kationen wurden untersucht *Na*, *Mg*, *Ca* und *La*, allerdings nicht an Salzen des gleichen Anions. Trotzdem erscheint folgende Anordnung gerechtfertigt:

$$Na > Ca > Mg \text{ und } La.$$

Es ergaben sich folgende Störungszeiten:

$$Na_2SO_4\ 5'',\ NaCl\ 9{\cdot}2'',\ MgSO_4\ 30'',\ MgCl_2 - 23'',\ CaCl_2 \pm \infty,\ La(NO_3)_3 - 30''.$$

Die Alkalibildung lag bei Na_2SO_4, $NaCl$ und $MgSO_4$ wie bei allen bisher besprochenen Diaphragmen auf der Anodenseite. Bei $CaCl_2$ trat keine Störung der Neutralität ein, während bei $MgCl_2$ und $La(NO_3)_3$ die Rotfärbung, wenn auch sehr undeutlich, so doch ohne jeden Zweifel auf der Kathodenseite lag[4]). Dieser Befund ist von Bedeutung, weil hier, wie später zu zeigen ist, auch die Wasserbewegung in umgekehrter Richtung ging. — Bei *Mg* zeigt sich wieder der die Alkalibildung auf der Plusseite begünstigende Einfluss der SO_4-Ionen sehr deutlich, indem bei $MgSO_4$ die Rotfärbung noch auf der Kathodenseite, bei $MgCl_2$ dagegen schon auf der Anodenseite eintrat.

2. Chromierte Gelatine (Versuchsanordnung siehe S. 695). Es wurde hier nur der Einfluss der Kationen untersucht (Tabelle 18).

---

[1]) Durch Mischung von $NaHCO_3$ mit H_2CO_3 neutral gemacht.

[2]) Durch Mischung von NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 neutral gemacht.

[3]) Auf diesen Wert, der aussergewöhnlich hoch erscheint, legen wir nur geringes Gewicht, weil er auf zu wenigen Versuchen basiert, und die Lösung vielleicht nicht ganz neutral war. Überhaupt sind die Gelatineversuche schwierig, weil es trotz langem Dialysierens kaum gelingt, die schwachsaure Reaktion der Gelatine aufzuheben.

[4]) Die Rotfärbung an der Kathodenseite war während der Durchströmung sehr undeutlich oder nicht sichtbar und wurde erst einige Sekunden nach der Unterbrechung des Stromes deutlich. Siehe auch Methodik S. 701.

Tabelle 18.

Chromierte Gelatine.

18°. 100 Volt Spannung.

1	2 (I)	3 (I)	4 (II)	5 (II)	6
	Z in Sek.	J in 10^{-4} Amp.	Z	J	Z Mittel
$NaCl$	3·5	30	3·4	40	3·45
KCl	3·2	36	3·1	47	3·15
$BaCl_2$	4·2	30	4·3	24	4·25
$MgCl_2$	2·8	30	2·6	—	2·7
$La(NO_3)_3$	43·4	21	49·1	17	46·25
$Co(NH_3)_6Cl_3$	14·43	28	13·25	24	14·09

Nach den Störungszeiten ordnen sich die Kationen in folgende Reihe:

$$Mg > K > Na > Ba > Co(NH_3)_6 > La.$$

Wir finden hier wieder eine Zunahme der Störungszeiten (resp. eine Abnahme der die Neutralitätsstörung fördernden Wirkung) von den einwertigen zu den zwei- und dreiwertigen Kationen, ähnlich wie bei Pergament und reiner Gelatine. Nur Mg macht eine Ausnahme und tritt (wie bei Kollodium) ganz an den Anfang der Reihe, während es bei nicht chromierter Gelatine nahe dem Ende steht.

d) Schweineblase.

Die bei Schweineblasendiaphragmen für die Kationen gefundene Reihe ähnelt der bei nicht chromierter Gelatine und bei Pergament (Tabelle 19).

Tabelle 19.

Schweineblase.

18°. 100 Volt Spannung.

1	2 (I)	3 (I)	4 (II)	5 (II)	6
	Z in Sek.	J in 10^{-4} Amp.	Z	J	Z Mittel
$NaCl$	5·2	35	5·1	26	5·15
KCl	5·4	38	5·5	34	5·45
$BaCl_2$	15	32	28	28	21·5
$MgCl_2$	8·2	27	8·5	25	8·35
$La(NO_3)_3$	30	—	—	—	30
$Co(NH_3)_6Cl_3$	∞	—	—	—	∞

Aus der Tabelle ergibt sich die Reihe:

$$Na > K > Mg > Ba > La > Co(NH_3)_6$$
$$5{\cdot}1 \quad 5{\cdot}5 \quad 8{\cdot}3 \quad 21{\cdot}5 \quad 30 \quad \infty$$

Es stehen wieder die einwertigen am linken Ende, die zweiwertigen in der Mitte und die dreiwertigen am rechten Ende.

e) Andere Diaphragmen.

Bei einigen andern Diaphragmen wurde nur geprüft, ob sie überhaupt eine Neutralitätsstörung ermöglichen. Alle untersuchten Diaphragmen, soweit sie strukturiert sind und genügend feine Poren haben, wurden wirksam gefunden.

Keine Neutralitätsstörung erhielten wir bisher an Chromchlorid und Bariumsulfat, offenbar, weil hier die Zwischenräume zwischen den Körnchen zu gross sind.

Ferner gelang es uns trotz vielfacher Bemühungen nicht, eine Störung der Neutralität an den Grenzen einer zweiten flüssigen Phase zu erzielen (Äther, Amylalkohol, Benzol). Wir erhielten hier nur, wie vor uns Nernst und Riesenfeld, Konzentrationsänderungen des zugesetzten Elektrolyten und Wasserbewegung. Da der Widerstand solcher Diaphragmen sehr bedeutend, infolge dessen also die Stromintensität sehr gering ist, so ist mit diesen Versuchen noch nicht erwiesen, dass hier Neutralitätsstörung unmöglich ist. Theoretisch (siehe Einleitung) sollte sie möglich sein, auch wenn die Ursache derselben in einer andern Richtung zu suchen wäre, wie bei strukturierten Diaphragmen.

α) Goldschlägerhäutchen. $NaCl$, 10^{-3}, 100 Volt. 18°. $J = 18.10^{-4}$ Amp. Störungszeit: 3·0″ und 2·5″.

β) Eiereiweiss, Häutchen auf Seidengase koaguliert (Indikator: Rosolsäure). $NaCl$, 10^{-3}, 100 Volt. Störungszeit: 2·4″ und 3·1″.

Gewaschene Eiweissscheiben von 2 mm Dicke (siehe Methodik). (Indikator: Phenolphtalein). Na_2SO_4, 10^{-3}. 106 Volt. 22°. Störungszeit: 4·3″. (Umschlag in Rot.)

γ) Agar-Agar (siehe Methodik). Na_2SO_4, 10^{-3}. 106 Volt. 17°. Störungszeit: bei Rosolsäure 12·5″, bei Phenophtalein[1]) 17·5″.

δ) Gaskohle: ca. 1 mm dicke Scheiben aus Bogenlampenkohle gut gewaschen, vier Tage in der Elektrolytlösung dialysiert und mit Schellack aufgekittet. Na_2SO_4, 10^{-3}_{4}. 100 Volt. 18° sehr starke Rotfärbung auf der Anodenseite nach 11·8″, J = 25.10^{-4} (Apparat: 1), 12·0″, $J = 21{\cdot}5.10^{-4}$ Amp. (Apparat: 2).

[1]) Der Umschlag erfolgte hier nur bis Rosa, nicht bis Rot.

Die Zeiten sind nicht Minimalzeiten, da die Schwärze des Diaphragmas die Sichtbarkeit der Verfärbung herabmindert.

ε) Tonplatten (ca. 2 mm dicke Platten aus porösem und gewaschenem Ton). Na_2SO_4, 10^{-3}. Rosolsäure. 18°. 100 Volt. Störungszeit: 4·5″. $J = 12 . 10^{-4}$ Amp. mit Phenophtalein 10—15″.

f) Beobachtungen an Schwermetallsalzen.

Untersucht wurden Silbernitrat und Kupfersulfat an Kollodiumdiaphragmen bei 100 Volt und 18°.

α) Silbernitrat. Bei Anwendung von $^1/_{10}$-norm. Lösung trat bald nach Stromschluss ein schwarzer Niederschlag an der Anodenseite des Diaphragmas auf. Derselbe verschwand nicht bei Stromumkehr. Der Niederschlag ist in NH_3 nicht löslich, dagegen in HNO_3. Wir sprechen ihn daher als metallisches Silber an[1])!

War die Lösung mit Rosolsäure angefärbt, so trat kein Farbenumschlag derselben ein.

Bei Anwendung von $^1/_{100}$ und $^1/_{1000}$-norm. $AgNO_3$ tritt ebenfalls Niederschlagsbildung ein, daneben aber kommt es zum Umschlag der zugesetzten Rosolsäure. Bei $^1/_{1000}$-norm. betrug die Störungszeit 2·8—3·2″. ($J = 19 . 10^{-4}$ Amp.) Die Umschlagszeiten haben also etwa die gleiche Grösse wie bei Natriumphosphatgemisch.

β) Kupfersulfat in $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$-norm. Lösung gab weder Niederschlagsbildung, noch Umschlag des zugesetzten Indikators. Bei $^1/_{1000}$-norm. Lösung trat dagegen sowohl Niederschlagsbildung als auch (bei Zusatz von Rosolsäure) Rotfärbung der Lösung an der Anodenseite ein. Der Niederschlag ist, wenn kein Indikator zugegen ist, rot oder grün. Er verschwindet bei Stromumkehr. Der Farbumschlag trat nach durchschnittlich 6·6″ ein. Wir halten es für wahrscheinlich, dass es sich auch hier um einen metallischen Niederschlag handelt.

Die Ausscheidung vom Metall erinnert an den ähnlichen Vorgang bei der Braunschen Elektrostenolyse[2]).

Während Freundlich[3]) geneigt ist, die Metallabscheidung bei der letztern auf thermische Phänomene zurückzuführen, so ist eine derartige Erklärung bei den Kollodiummembranen nicht am Platz, da, wie oben gezeigt, der Widerstand derselben sehr gering ist. Es wird sich

[1]) Dass sich der Niederschlag bei Stromumkehr nicht löst, obwohl dabei an der frühern Anodenseite HNO_3 entstehen muss, beziehen wir darauf, dass die erreichte Säurekonzentration zu gering ist.

[2]) Wied. Ann. **42**, 450 u. **44**, 473.

[3]) Kapillarchemie 249.

hier vielmehr um kapillarelektrische Phänomene handeln, eine Erklärung, die auch Alfred Cohen[1]) für die Elektrostenolyse gegeben hat.

II. Wasserbewegung (Elektroendosmose).

Der Einfluss der verschiedenen Salze auf die Neutralitätsstörung zeigte so grosse Ähnlichkeiten mit dem Einfluss, welchen Perrin[2]) auf den Prozess der Elektroendosmose nachgewiesen hat, dass ein genauerer Vergleich der Erscheinungen an den von uns benutzten Diaphragmen angebracht erschien.

Die Untersuchung der Wasserbewegung stiess auf Schwierigkeiten; es war nämlich nicht möglich, bei Anwendung verschiedener Membranen aus dem gleichen Material und von gleicher Herstellungsweise quantitativ gleiche Werte für die Wasserbewegung zu erhalten. Auch bei einer und derselben Membran war es bei Wiederholung der Elektrolyse sehr schwierig, wenigstens annähernd die gleichen Werte zu bekommen. Dasselbe hat bereits Quincke[3]) bei seinen Versuchen an Tondiaphragmen konstatiert, und es wurde vor kurzem von Freundlich und Elissafoff[4]) und I. O. W. Barratt und A. B. Harris[5]) wieder bestätigt.

Um einen Begriff davon zu geben, wie sich die Wasserbewegung bei den von uns gewählten Bedingungen gestaltet, geben wir in Tabelle 20 einen ausführlichen Protokollauszug:

Als Diaphragma wurde eine Kollodiumhaut benutzt. Als Elektrolyt diente $Na_2SO_4 . 10^{-3}$; die angewandte Spannung betrug 100 Volt, die Temperatur des Thermostaten 18°. Die Versuche wurden mit zwei Apparaten ausgeführt (siehe Methodik). Die Öffnungsfläche von Nr. 1 betrug 61 qmm von Nr. 2 44 qmm. Die Kapillaren wurden annähernd horizontal gestellt. Dieselben waren in Millimeter geteilt. 1 mm Verschiebung entspricht bei No. 1 einer Volumänderung von 0·266 qmm, bei Nr. 2 von 0·251 qmm; die einzelnen Abschnitte der Kapillaren sind sehr gleichwertig[6]).

Bei kleinen Wasserbewegungen wurde häufig mittels eines Mikroskops und Okularmikrometer abgelesen; sonst mit blossem Auge.

Als Gesamtmittel ergibt sich aus Tabelle 20 für Apparat Nr. 1 eine Wasserverschiebung von 9·3 mm entsprechend einer Volumänderung um 2·47 cmm pro Minute, bei Apparat Nr. 2 von 4·93 mm = 1·24 cmm.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 501 (1898). — Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 651 (1898).

[2]) Journ. Chim. Phys. 2, 601 (1904) und 3, 50 (1905).

[3]) Pogg. Ann. 113.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 385—420 (1912).

[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie 18 (1912).

[6]) Bei dem für die Gelatineversuche benutzten Apparat war die Kapillare wesentlich dicker; hier entsprach die Verschiebung um einen Teilstrich einem Volumen von 1·298 qmm.

Tabelle 20.

Wasserbewegung. Kollodium.

Na_2SO_4, 10^{-3}-norm. 18°. 100 Volt Spannung.

App. Nr. 1.	Bewegung des Meniskus in mm nach			J in 10^{-4} Amp. nach			Mittel der Wasserbewegung pro 1 Minute in mm
	1.	2.	3. Minute	0.	1.	2. Min.	
Ia [1])	— 7	— 10	— 10·5	16	15	14	— 9·2
Ib	+ 11·5	+ 9	+ 9	15	15	14	+ 9·8
IIa	— 7	— 9·5	— 11·5	20	19	18	— 9·3
IIb	+ 10	+ 9·5	+ 8	16	17	18	+ 9·2
IIIa	— 8	— 7·5	— 11·0	16	19	20	— 8·8
IIIb	+ 5	+ 11	+ 12·5	23	21	20	+ 9·5
App. Nr. 2.							
Ia	— 4	— 6	— 7·5	8·5	8·1	7·7	— 5·8
Ib	+ 3·3	+ 5·0	+ 4·0	11	12	12	+ 4·1
IIa	— 3·5	— 7·5	— 8·5	10·2	10·2	9·5	— 6·5
IIb	+ 2	+ 3	+ 5	16·6	12·4	13·4	+ 3·3

Bezogen auf die Diaphragmenöffnung sollte das Verhältnis 2·47 : 1·78 betragen.

Einigermassen benutzbare Resultate wurden von den genauer untersuchten Diaphragmen nur an Kollodium und Gelatine erzielt. Pergament erwies sich als unbrauchbar wegen der hohen Durchlässigkeit für Wasser. Schweineblase gab auch ohne Stromdurchgang keinen Stillstand des Meniskus. Bei andern Diaphragmen (Goldschlägerhäutchen usw.) wurden nur orientierende Versuche ausgeführt.

1. Einfluss der Spannung.

a) Kollodium. Mit dem Steigen der Spannung nimmt die in einer Minute übergeführte Wassermenge ebenso wie die Stromstärke bedeutend zu. (Tabelle 21 und Fig. 14; ausgezogene Kurve I: Meniskusverschiebung in mm pro Minute, ausgezogene Kurve II: Stromstärke.)

Wasserbewegung und Stromintensität gehen, wie die Kurven I und II (Fig. 14) zeigen, parallel. Die beförderte Wassermenge ist annähernd der Spannung proportional, wie dies nach der Hemholtzschen Formel:

---

[1]) a: positiver Strom im Apparat von rechts nach links.
b: negativer Strom im Apparat von links nach rechts.

I, II, III mit gleichem Apparat und gleicher Füllung. Minuszeichen bedeutet Zurückgehen des Meniskus im Kapillarrohr, Pluszeichen Vorrücken desselben.

$$U = \frac{Q \cdot A \cdot \varepsilon}{4 \pi L \cdot k^2}$$

zu erwarten war[1]).

Tabelle 21.

Einfluss der Spannung auf Wasserbewegung.

Kollodium. $Na_2SO_4 \cdot 10^{-3}$-norm. 18°.

Spannung	Verschiebung des Meniskus in mm pro 1 Minute	$J \cdot Z$ 10^{-4} Amp.-Sek. pro 1 Minute	Dauer der Elektrolyse in einer Stromrichtung in Sekunden	Ablesung des Meniskus und Stromstärke in Abständen von ... Sekunden
25	15·15	241	120	60
50	28·5	485	90	30
75	41·75	726	60	30
100	53·0	1090	45	15
125	71·0	1350	30	15
150	76·5	1605	20	20
175	92·25	1740	20	20
200	108·0	2400	20	20

Da bei der Störung der Neutralität die Zeit bestimmt wurde, in welcher die *OH*-Ionenkonzentration der Lösung an der Membran um eine Zehnerpotenz stieg, so mussten die gefundenen Zahlen, um eine Vergleichsmöglichkeit zu geben, umgerechnet werden. Es wurde die Zeit berechnet, in welcher sich der Meniskus um die gleiche Strecke verschiebt. Hierzu wurde die kleinste beobachtete Strecke von 15·55 mm in der Minute bei 25 Volt als Einheit gewählt. Es ergibt sich eine gegen die Abszissenachse stark konkave, aber recht regelmässige Kurve (gross gestrichelte Kurve III in Fig. 14). Zum Vergleich ist die Kurve der Neutralitätsstörung ebenfalls eingetragen (Fig. 14, kleingestrichelte Kurve IV).

b) Gelatine. Auch hier nehmen die bewegten Wassermengen mit

---

[1]) Eine Abweichung von der Proportionalität fand Cruse (Inaug. Dissert. Göttingen 1905, S. 40) bei Tondiaphragmen, die sich darin ausdrückt, dass die Werte des Ausdrucks $\frac{M}{J}$ (Wiedemannsche Konstante) bezogen auf die Stromintensität eine Kurve ergeben, die ein deutliches Maximum zeigt. Es wurden dabei sehr hohe Spannungen angewandt, so dass der Einwand Smoluchowskis (Physikal. Zeitschr. **6**, 525, 1905) vollkommen berechtigt erscheint, es handle sich um Temperatureinflüsse. Unsere Werte für die Wiedemannsche Konstante sind zwar nicht vollkommen gleich, schwankten aber unregelmässig um einen Mittelwert, was bei der Ungenauigkeit der Methode nicht zu verwundern ist. Wir sehen daher bei unsern Versuchen keinen hinreichenden Grund, an der Proportionalität zu zweifeln.

der Spannung zu, aber nicht gleichmässig. Bei höherer Spannung lässt die Wasserbewegung nach und wird eventuell sogar wieder kleiner (siehe Tabelle 22; Fig. 15, ausgezogene Kurve). Infolgedessen laufen auch Wasserbewegungskurve und Stromintensitätskurve (-·-·- Kurve) nicht parallel. Die grossgestrichelte Kurve in Fig. 15 gibt wieder als Ordinaten die Zeiten an, in welchen gleiche Wassermengen befördert werden.

Tabelle 22.

Gelatine. Einfluss der Spannung auf Wasserbewegung.

Na_2SO_4, 10^{-3}-norm. 18°. Dauer der Elektrolyse 5 Minuten.

1 Spannung		2 Verschiebung des Meniskus in mm	3 Mittel	4 $J.Z$ in 10^{-3} Amp.-Sek.
50	I	6·2	7·0	127·2
	II	7·7		148·7
100	I	12·7	13·8	253·2
	II	15·0		342·0
150	I	14·1	15·4	419·0
	II	16·7[1])		441·9

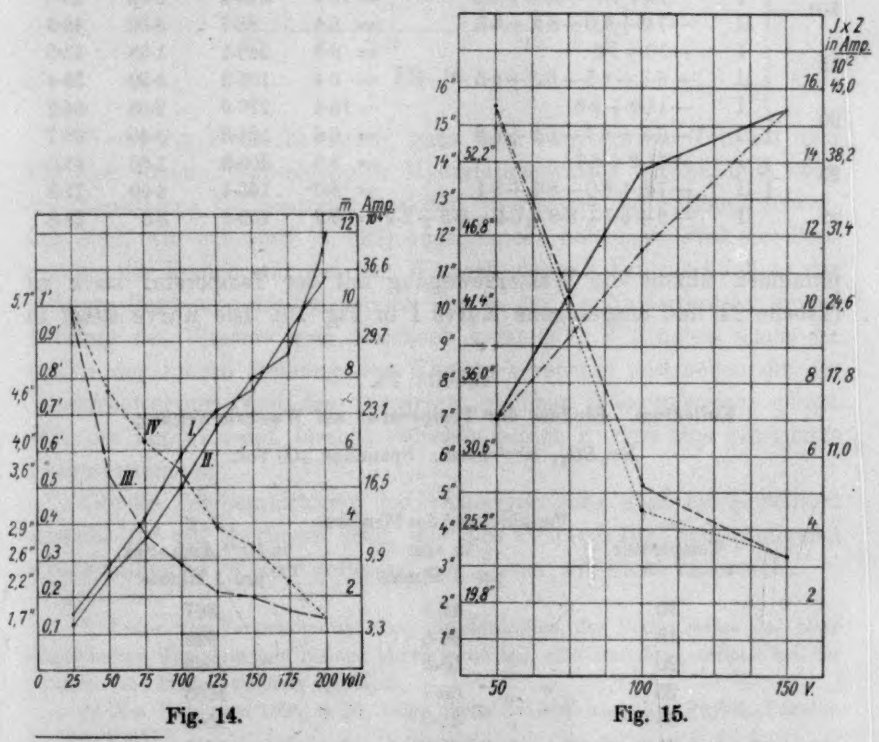


Fig. 14. Fig. 15.

[1]) Mittel aus drei Versuchen, andere Werte sind Mittel aus vier Versuchen.

Zum Vergleich ist die Kurve der Störungszeiten danebengesetzt (punktierte Kurve). Beide Kurven zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf.

2. Einfluss der Temperatur.

Die Temperatur hat auf die Grösse der Wasserbewegung bei Gelatine keinen deutlichen Einfluss (siehe Tabelle 23). Bei Kollodiumdia-

Tabelle 23.

Wasserbewegung. Gelatine.

Einfluss der Temperatur. Na_2SO_4, 10^{-3}-norm. 100 Volt.

Dauer der Elektrolyse I 5 Minuten, II 2 Minuten.

t	Membran	Verschiebung des Meniskus in mm + und —: Siehe Anm. 1, S. 733	$J.Z$ in 10^{-4} Amp.-Sek. $Z_I = 5'$ $Z_{II} = 2'$	Wasserbewegung pro 1'	$J.Z$ pro 1 Minute
10°	I	$-12+9.2-10.3+9.0 = 10.1$	215·1	2·02	43·0
	II	$-7.0+6.0-6.2+6.3 = 6.4$	98·7	3·02	49·3
15	I	$-10+9.8 = 9.9$	240·1	1·98	48·0
	II	$-6.3+6.5-6.3+6.5 = 6.4$	106·8	3·20	53·4
20	I	$-11.0+9.8 = 10.4$	270·9	2·08	54·2
	II	$-6.8+6.7-6.9+6.8 = 6.8$	121·5	3·40	60·7
25	I	$-11.2+8.7 = 9.9$	305·3	1·98	61·0
	II	$-7.8+8.0-8.1+8.1 = 8.0$	143·7	4·00	71·8
28	II	$-9+6.7-6.8+6.5-5.3+1.2 = 6.9$	159·6	3·3	79·8

phragmen nimmt die Wasserbewegung mit der Temperatur stark zu (Tabelle 24 und ausgezogene Kurve I in Fig. 16). Die Kurve steigt in

Tabelle 24.

Kollodium. Einfluss der Temperatur auf Wasserbewegung.

Na_2SO_4, 10^{-3}-norm. Spannung 100 Volt.

1 Temperatur	2 Verschiebung des Meniskus in mm pro 1 Minute	3 $J.Z$ in 10^{-4} Amp.-Sek. pro 1 Minute
10	42·2	867
15	46·5	928
20	58·3	1069
25	66·7	1165
30	81·0	1500
35	91·0	1893

geraderem Verlauf an, als die Kurve der Stromintensität (gestrichelte Kurve II in Fig. 16). Berechnet man die Zeiten, in welchen gleiche Wassermengen befördert werden, so ergibt sich eine Kurve (gestrichelte Kurve IV in Fig. 16), welche einen gestreckteren Verlauf zeigt, als die Kurve der Neutralitätsstörung (ausgezogene Kurve III in Fig. 16).

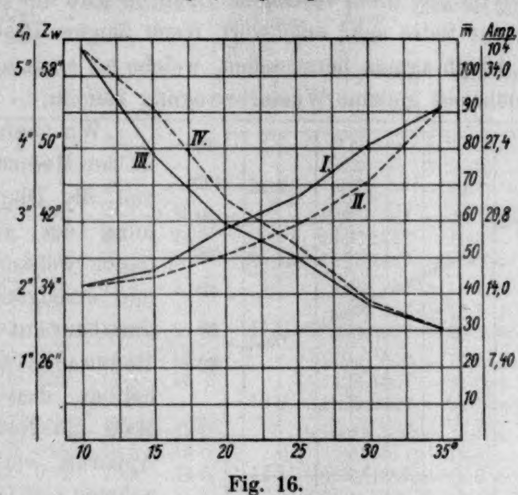


Fig. 16.

Wenn die Wasserbewegung ganz oder zum grossen Teil auf dem von den Ionen mitgeschleppten Hydratationswasser beruht, und wenn im Diaphragma bei neutraler Reaktion vorwiegend die Kationen beweglich sind, wie wir oben (S. 693) angenommen haben, so wird eine Steigerung der Temperatur bei der Wasserbewegung hauptsächlich in der grössern Bewegung des Salzkations, also in der Verminderung der innern Reibung des Wassers zum Ausdruck kommen[1]). Wir haben daher die Kurve der innern Reibung des Wassers berechnet und neben die der Wasserbewegung (Zeit des Transports gleicher Wassermengen) gelegt. Wie die Fig. 17 zeigt, besteht zwischen beiden Kurven eine genügende Übereinstimmung.

Ob die Temperaturkurve der Wasserbewegung auch bei Kollodium jenseits 35° ein Maximum zeigt, wie dies Cruse[2]) für Tondiaphragmen und destilliertes Wasser gefunden hat, haben wir nicht untersucht.

---

[1]) Unter der Voraussetzung, dass die Ionisation des Neutralsalzes bei allen angewandten Temperaturen nahezu gleich gross ist, eine Annahme, welche bei der grossen Verdünnung zulässig erscheint.

[2]) Diss. Göttingen 1905, S. 33; siehe auch: Smoluchowski, Physik. Zeitschr. 6, 529 (1905).

Einfluss der Natur der Salze.

a) Kollodium. Wie schon früher erwähnt, geben verschiedene Membranen nicht gleiche Werte für die Wasserbewegung. Ausserdem sind sie so empfindlich, dass sie eine Neufüllung des Apparats mit einer andern Elektrolytlösung nicht vertragen. Dadurch wird die Untersuchung des Einflusses der Salze sehr erschwert. Nach langem Probieren ist es uns gelungen, Diaphragmen herzustellen, welche bei einer und derselben Salzlösung annähernd gleiche Wasserbewegung zeigten.

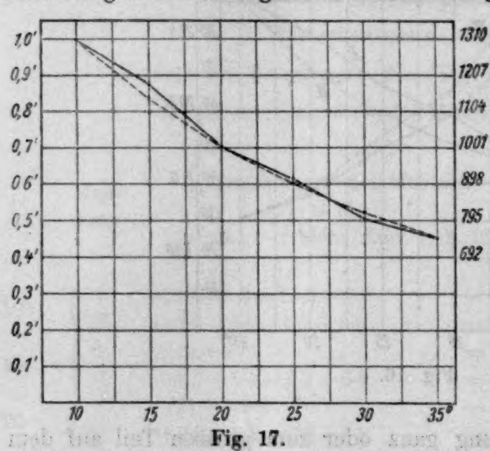


Fig. 17.

Wir überspannten, wie in der Methodik beschrieben, die Diaphragmenöffnung des Apparats mit feiner weisser Seidengaze und erzeugten die Kollodiumhaut auf dieser. Diese Membranen sind so weit haltbar, dass sie einige Male die Neufüllung des Apparats vertragen. Wir nahmen zu jeder neuen Salzlösung eine neue Membran, kontrollierten dieselbe aber dadurch, dass wir nach Auswaschung der Elektrolytlösung eine Bestimmung der Wasserverschiebung mit unserem Vergleichselektrolyten (Na_2SO_4) vornahmen. In allen Fällen zeigte die Wasserbewegung bei dieser Kontrollprüfung annäherd dieselben Werte.

Die gefundenen Resultate sind in der Tabelle 25 zusammengestellt. Danach ergibt sich für die Anionen folgende Reihe:

Na-Salze (18°): $SO_4 \geq$ Citrat[1] $> C_2O_4 > Cl > NO_3$
23·75 21·3 17·1 15·9 14·1

K-Salze (18°): $SO_4 > Cl = NO_3$
17·3 11·7 11·7

Für die Zeiten der Neutralitätsstörung wurde eine sehr ähnliche Reihe gefunden; auch dort standen (mit geringen Unterschieden in der Verteilung der Plätze) die mehrwertigen Ionen auf dem einen, die einwertigen Ionen auf dem andern Ende der Reihe. Das besagt also:

[1]) Die Kontrolle mit Na_2SO_4 ergab fast die gleichen Werte (22 und 21), so dass beide Salze ungefähr in gleichem Masse fördernd wirken.

Tabelle 25.

Einfluss der Salze auf Wasserbewegung bei Kollodium.

Elektrolyt	Nr. der Versuche	18°. J.Z in 10^{-4} Amp.-Sek. Apparat Nr. 1	Nr. 2	Verschiebung des Meniskus in mm Apparat Nr. 1	Nr. 2	Mittelwert der Wasserbewegung in mm in 1'	25°. J.Z in 10^{-4} Amp.-Sek. Apparat Nr. 1	Nr. 2	Verschiebung des Meniskus in mm Apparat Nr. 1	Nr. 2	Mittelwert der Wasserbewegung in mm in 1'	Kontrollversuch mit Na_2SO_4 in mm
Na_3-Citrat	I	720	—	+ 23	—		900	—	+ 26·5	—		
	II	750	—	+ 20·2	—		922	—	+ 24·5	—		
	III	742	—	+ 20·8	—	21·3	937	—	+ 26·7	—	25·9	22·21
Na_2SO_4	I	982	1057	+ 25·1	+ 23·4		1245	1267	+ 29·7	+ 26·7		
	II	1095	1095	+ 23	+ 24·3		1260	1357	+ 31·3	+ 26·2		
	III	1095	1110	+ 23	+ 23·7	23·75	1267	1327	+ 32·0	+ 25·0	28·41	—
$Na_2C_2O_4$	I	585	735	+ 17·3	+ 18·7		795	945	+ 19·6	+ 23		
	II	675	735	+ 19·5	+ 18·2		840	937	+ 18·7	+ 22·3		
	III	697	765	+ 18·0	+ 21·0	17·1	832	937	+ 20·5	+ 23·0	21·1	25·5
$NaCl$	I	870	817	+ 14·5	+ 15		1102	975	+ 19·5	+ 17·5		
	II	945	870	+ 17·5	+ 15		1125	1007	+ 21·0	+ 19·0		
	III	967	—	+ 17·5	—	15·9	1125	1027	+ 21·5	+ 18·0	19·1	23
$NaNO_3$	I	825	697	+ 14·0	+ 12·5		1080	982	+ 15·3	+ 16		
	II	870	885	+ 14·5	+ 14·0		990	1072	+ 16·4	+ 15·3		
	III	900	900	+ 15·5	+ 14·5	14·1	1072	1095	+ 17·6	+ 15·8	16·1	—
K_2SO_4	I	1065	1095	+ 16·4	+ 16·0		1312	1335	+ 19·9	+ 17·5		
	II	1080	1140	+ 18·8	+ 16·0		1402	1387	+ 21	+ 17·5		
	III	1042	1147	+ 19·7	+ 17·2	17·3	1440	1432	+ 21·5	+ 17·5	19·1	21
KCl	I	1005	1012	+ 11·5	+ 10·3		1117	1245	+ 14·0	+ 12·1		
	II	1005	1005	+ 12·2	+ 12·2		1207	1252	+ 14·0	+ 14·4		
	III	975	1005	+ 11·9	+ 12·0	11·7	1200	1237	+ 15·6	+ 14·3	14·1	21
KNO_3	I	990	990	+ 13·2	+ 10·3		1140	1335	+ 14·6	+ 14·6		
	II	1035	1050	+ 10·9	+ 12·5		1237	1320	+ 15·0	+ 14·7		
	III	1057	1057	+ 11·0	+ 13·3	11·7	1275	1327	+ 15·5	+ 15·8	15·0	22
$MgSO_4$	I	922	810	+ 10·9	+ 11		1177	1065	+ 11·2	+ 13		
	II	975	862	+ 11·8	+ 12·5		1365	1095	+ 14·0	+ 14·3		
	III	885	885	+ 11·3	+ 12·7	11·7	1222	1080	+ 13·4	+ 14·7	13·4	21
$CaSO_4$	I	712	517	+ 9·5	+ 8·5		855	840	+ 12·5	+ 10		
	II	742	840	+ 10	+ 6·7		990	1020	+ 12	+ 11·5		
	III	900	765	+ 12·5	+ 9·5	11·1	1020	930	+ 16·5	+ 13·5	12·6	22
$CaCl_2$	I	967	997	+ 7	+ 9·0		1087	1215	+ 9·5	+ 10		
	II	990	975	+ 8·5	+ 9·0		1162	1072	+ 10	+ 9·5		
	III	1050	1020	+ 8·5	+ 9·5	8·6	1140	1162	+ 10	+ 10·5	9·7	21
$La(NO_3)_3$ [1]	I	3060	3240	+ 8	+ 10·5		—	—	—	—		
	II	3060	3060	+ 7	+ 14·0	3·3	—	—	—	—	—	—
$Co(NH_3)_6Cl_3$ [2]	I	9036	7380	+ 1	+ 1		—	—	—	—		
	II	6510	—	+ 1·5	—	0·11	—	—	—	—	—	—

Ebenso wie die mehrwertigen Anionen den Eintritt der Neutralitätsstörung beschleunigen, so beschleunigen sie auch die Wasserbeförderung.

[1]) Dauer der Elektrolyse 3 Minuten.

[2]) Dauer der Elektrolyse 10 Minuten.

Für die Kationen ergibt sich die Reihe:

SO_4-Salze (18°): $Na > K > Ca > Mg$
23·75 17·3 11·1 11·7

NO_3-Salze (18°): $Na > La$
14·1 3·3

Cl-Salze (18°): $Na > K > Ca > Co(NH_3)_6$
15·9 11·7 8·6 0·11

Hier stehen die einwertigen Ionen am linken, die dreiwertigen Ionen am rechten Ende der Reihe und die zweiwertigen in der Mitte. Eine so reine Reihe wurde für die Zeiten der Neutralitätsstörung an Kollodium nicht gefunden. Wohl aber bei Pergament und andern Diaphragmen. Eine vollkommene Parallelität zwischen der Beeinflussung der Neutralitätsstörung und der Wasserbewegung durch die Kationen wurde also nicht gefunden; die Abweichungen könnten aber wenigstens zum Teil auf der Unsicherheit in der Bestimmung der Wasserbewegung beruhen.

b) Gelatine. Die Versuche wurden an einem ältern, inzwischen verloren gegangenen Apparat mit relativ weitem Kapillarrohr angestellt, dessen Dimensionen nicht mehr feststellbar sind. Die Zahlen sind also nur untereinander vergleichbar. Alle Salze wurden in $^1/_{1000}$-norm. Lösung untersucht (bis auf Kaliumphosphat, $^1/_{500}$-norm.).

Tabelle 26.

Salz	Wasserbewegung in 10 Minuten	Amp. 10^{-5}	Störungszeit in Sekunden
Neutrales Kaliumphosphatgemisch	+ 12·4[1]	102	+ (13·7)?[2]
Neutrales Natriumbicarbonat und CO_2-Gemisch	+ 6·8	28	+ 4
Na_2SO_4	+ 4	73	+ 5
$NaCl$	+ 3·3	80	+ 9
$MgSO_4$	± 0	84	+ 30
$CaCl_2$	— 0·8	86	± ∞
$MgCl_2$	— 2·5	90	— 22
$La(NO_3)_3$	— 4·5	?	— 30

Die Wasserbewegung ist bei den ersten vier Salzen der Tabelle wie sonst von Plus nach Minus gerichtet. Bei dem 5. Salz ist die

[1]) Ein + Zeichen bedeutet Überführung des Wassers mit dem positiven, ein — Zeichen mit dem negativen Strom.

[2]) Ein + Zeichen bedeutet Auftreten alkalischer Reaktion auf der Anodenseite des Diaphragmas, ein — Zeichen auf der Kathodenseite desselben.

Richtung unbestimmt, bei den letzten ist die Wasserbewegung von Minus nach Plus gerichtet. Dies stimmt mit den Resultaten der Neutralitätsstörung (die Zahlen sind im 4. Stab nochmals daneben gesetzt) gut überein. Auch hier findet eine Umkehr, und zwar des Störungsorts statt. Mit Ausnahme des Kaliumphosphats nehmen die Störungszeiten im selben Sinne zu, wie die Wassermengen abnehmen, um schliesslich negativ zu werden. Die Anionen würden sich nach der Fähigkeit, die Wasserbewegung im Sinne des positiven Stromes zu fördern nach der Reihe: $PO_4 > CO_3 > SO_4 > Cl$, die Kationen nach der Reihe: $Na > Ca > Mg > La$ ordnen. Dieses steht im Einklang mit den Befunden von Perrin und den neuern von Elissafoff und von Barrat und Harris. Wieder finden wir bei den Anionen den entgegengesetzten Einfluss der Wertigkeit wie bei den Kationen.

Zusammenfassung.

1. Schaltet man in eine neutrale Elektrolytlösung ein Diaphragma aus Pergament, Kollodium, Gelatine, Schweineblase, Eiereiweiss, Agar-Agar, Kohle oder Ton ein, so tritt bei Anlegung eines elektrischen Potentialgefälles eine Störung der Neutralität zu beiden Seiten des Diaphragmas ein. Auf der Anodenseite nimmt die H-Ionenkonzentration ab, auf der Kathodenseite zu. Die Grösse der Störung kann bis zu drei Zehnerpotenzen betragen.

2. Die Störungszeit, d. h. die Zeit, welche zur Hervorbringung einer Neutralitätsstörung von bestimmter Grösse (beurteilt am Umschlag von Rosolsäure als Indikator) nötig ist, ist von der angelegten Spannung abhängig, und zwar verläuft die Zeitkurve bezogen auf die Spannung ähnlich wie eine gleichseitige Hyperbel. Die gefundenen Abweichungen lassen sich durch die Annahme erklären, dass die Störungszeit zusammengesetzt ist aus einer Zeit der eigentlichen Störung an der Grenze und einer Zeit der Ausbreitung bis zur Sichtbarkeitsgrenze. Nur der letztere Prozess zeigt bezogen auf die Spannung einen hyperbolischen Verlauf. — Die Ausnutzung der Strommenge nimmt bei Kollodium und Pergament mit dem Ansteigen der Spannung ab, bei Gelatine dagegen zu. — Die Minimalspannung, bei welcher noch eine Störung beobachtet wurde, betrug bei Pergament 1 Volt (bei 13 cm Elektrodenabstand); bei andern Diaphragmen lag dieselbe höher.

3. Die Dicke des Diaphragmas ist ohne Einfluss.

4. Mit zunehmender Konzentration des Elektrolyten nehmen die Störungszeiten bei gleichbleibender Spannung ab. Die Elektrizitätsmengen dagegen, welche zur Hervorrufung der Störung notwendig sind, nehmen wesentlich zu.

5. Die Neutralitätsstörung erfolgt um so schneller, je höher die **Temperatur** ist. Die gefundene Kurve zeigt eine grosse Ähnlichkeit mit der Temperaturkurve des Ausdrucks: $\frac{\text{Reibung des Wassers}}{\sqrt{\text{Dissociation des Wassers}}}$.

Bei Gelatine nehmen die Störungszeiten in der Nähe des Schmelzpunktes stark zu. Nach dem Schmelzen tritt keine Störung mehr ein.

6. Die Zeit der Neutralitätsstörung ist weiterhin abhängig von der Natur des gewählten Elektrolyten. Die Anionen haben bei allen untersuchten Membranen fast den gleichen Einfluss. Die Neutralitätsstörung wird am meisten gefördert durch die dreiwertigen, weniger durch die zweiwertigen und am wenigsten durch die einwertigen. Es ergab sich die Reihe:

$$Citrat > PO_4 > C_2O_4 > SO_4 > J > Br > Cl > NO_3.$$

Der Einfluss der Wertigkeit ist bei den Kationen gerade umgekehrt. Für Pergament, Gelatine und Schweineblase ergab sich ziemlich übereinstimmend folgende Reihe:

$$NH_4 > Li > K > Cs > Na > Mg > Ba > Ca > La > Co(NH_3)_6.$$

Bei Kollodium und chromierter Gelatine wurden Platzänderungen im Bereich der ein- und zweiwertigen Kationen beobachtet, aber auch hier bleiben im grossen und ganzen die einwertigen am einen Ende der Reihe, während die dreiwertigen das andere Ende einnehmen. Bei Gelatine wurde eine Umkehr des Störungsortes, d. h. Auftreten alkalischer Reaktion auf der Kathodenseite beobachtet, wenn als Elektrolyt mehrwertige Kationen in Verbindung mit einwertigen Anionen angewandt wurden.

7. Hand in Hand mit der Neutralitätsstörung geht eine in der Regel von der Anodenseite zur Kathodenseite gerichtete Wasserbewegung. Dieselbe wird von der Spannung, der Temperatur und dem gewählten Elektrolyten im selben Sinne beeinflusst wie die Neutralitätsstörung. Kehrt der Ort der Neutralitätsstörung um, so geht auch die Elektroendosmose in umgekehrter Richtung. Die Wasserbewegung ist der Spannung proportional. Die Kurve der Zeiten, in welchen gleiche Wassermengen bei verschiedener Temperatur befördert werden, stimmt mit der Kurve der innern Reibung des Wassers gut überein.

8. Die Ähnlichkeit der Bedingungen der Elektroendosmose und der Neutralitätsstörung, sowie verschiedene andere Momente sprechen dafür, dass die Ursache der Neutralitätsstörung in Ladungserscheinungen an der Wand kapillärer Räume zu suchen ist (siehe Einleitung).

Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf die elektromotorischen Gleichgewichte und die Passivität der Metalle. I[1]).

Von

A. Smits.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 6. 14.)

1. Vor einiger Zeit[2]) fiel es mir auf, dass die Erscheinung der Passivität, welche man bis heute noch nicht befriedigend hat erklären können, im Lichte der Theorie der Allotropie auf plausible Weise gedeutet werden kann.

Dazu hat man, wie die genannte Theorie verlangt, nur anzunehmen, dass die Metalle im allgemeinen verschiedene Jonenarten enthalten, welche in bezug auf chemische Reagenzien eine verschiedene Reaktionsfähigkeit besitzen, so dass die eine Ionenart rascher reagiert als die andere.

In diesem Fall wird das innerliche Gleichgewicht in der Metalloberfläche bei chemischer Einwirkung zerstört, und es wird von der Geschwindigkeit, womit das innerliche Gleichgewicht sich wieder einstellt, abhängen, ob sich hierbei etwas Besonderes vortut. Nimmt man z. B. Eisen, dessen Komplexität durch die Aufwärmungskurve bewiesen ist[3]), dann habe ich angenommen, dass dieses Metall zwei Ionenarten enthält: eine unedle und eine edle. Tauchen wir dieses Metall, an einem Platindraht aufgehängt, ganz in konzentrierte Salpetersäure, dann kann man sich folgende Vorstellung machen:

Die eine Ionenart löst sich rasch, die andere aber nicht, und das innerliche Gleichgewicht wird an der Oberfläche stark zerstört. Nimmt man jetzt an, dass die Salpetersäure den Wasserstoff, welcher im Eisen enthalten ist und einen positiven katalytischen Einfluss auf die innerliche Gleichgewichtseinstellung ausübt, wegnimmt, dann werden in der Metalloberfläche nur die schwierig reagierenden Ionenarten zurückbleiben, und das Eisen sich oberflächlich wie ein edles Metall verhalten.

---

[1]) Schon publiziert Versl. Kon. Akad. v. Wet. 22, 642 (27. Dez. 1912).

[2]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. 25. Jan. 1913. 1132.

[3]) Siehe Benedicks Journ. of the Iron and Steel Institute 1912. No. 11. 242.

Nimmt man das Eisen aus der Salpetersäure, und führt man es darauf in eine Lösung von Kupfersulfat hinein, dann bleibt die Abscheidung von Kupfer aus.

Der stark metastabile Zustand der Eisenoberfläche kann aber durch einen leichten Schlag, durch ein magnetisches Feld, durch Kontakt mit positiven Katalysatoren usw. plötzlich aufgehoben werden, die inaktiven Ionenarten wandeln sich in die aktiven um, und die gewöhnlichen Eisenreaktionen kehren wieder zurück.

Durch diese Betrachtung über die Passivität, auf rein chemischem Wege hervorgerufen, wurde ich zu der Passivität geführt, welche sich in der anodischen Polarisation äussert, und das war für mich die Anleitung, die Theorie der Allotropie auch auf die elektromotorischen Gleichgewichte anzuwenden.

2. Wie gesagt, weist die Theorie darauf hin, dass jedes Metall, welches die Erscheinung der Allotropie zeigt, verschiedene Ionenarten enthält. Diese Ionenarten können voneinander verschieden sein, bei gleicher Grösse, weil der Unterschied nur in der Valenz gelegen sein kann[1]). So kann das Metall z. B. die Ionenarten $M^{\cdot\cdot}$ und $M^{\cdot\cdot\cdot}$ enthalten. Nicht alle Metallatome werden aber als Ion vorkommen, und bedenkt man dabei, dass die Metallphase elektrisch neutral ist, so müssen wir auch noch zum Ausdruck bringen, dass die Ladungen der Ionen durch Elektroden kompensiert sind. Man kann also in diesem Fall die Komplexität der Metallphase auf folgende Weise angeben:

$$(M^{\cdot\cdot} + 2\Theta) + (M^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta) + M. \qquad \text{(I)}$$

Nun ist es auch denkbar, dass die verschiedenen Ionenarten nicht gleich gross sind, wie z. B. $M^{\cdot\cdot}$ oder $M_2^{::}$.

Das Metall ist dann zusammengesetzt aus:

$$(M^{\cdot\cdot} + 2\Theta) + (M_2^{::} + 4\Theta) + M + M_2. \qquad \text{(II)}$$

Fragt man sich aber, zu welchem innerlichen Gleichgewicht die Annahme I führt, dann bekommt man folgendes:

$$\begin{array}{c} 3(M^{\cdot\cdot} + 2\Theta) \rightleftarrows 2(M^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta),\ (1) \\ (2) \nwarrow\!\searrow\ M\ \nearrow\!\swarrow\ (3). \end{array} \qquad \text{(Ia)}$$

Das System ist also pseudoternär.

Annahme II führt zu dem innerlichen Gleichgewicht:

$$\begin{array}{ccc} 2(M^{\cdot\cdot} + 2\Theta) & \rightleftarrows & (M_2^{::} + 4\Theta)\ \ (1) \\ (2) \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow (3) \\ 2M & \rightleftarrows & M_2 \qquad (4), \end{array} \qquad \text{(IIa)}$$

[1]) Die **Notwendigkeit** dieser Annahme ist mir deutlich geworden während der experimentellen Prüfung, welche ich mit Dr. Aten unternommen habe.

woraus erhellt, dass das System in diesem Fall pseudoquaternär sein sollte.

Wenn wir uns ein Metall, wie die Schemata I oder II angeben, zusammengesetzt denken, dann ist es deutlich, dass, wenn man ein Metall in einen Elektrolyt einführt, dieses zwei verschiedene Ionenarten in der Lösung aussendet. Nun sagt die Theorie, dass, wenn eine der koexistierenden Phasen in innerlichem Gleichgewicht ist, auch die andere in innerlichem Gleichgewicht sein soll, so dass, wenn in dem Metall zwischen den Ionen Gleichgewicht herrscht, dieses auch in dem Elektrolyt der Fall sein muss.

Auf diese Weise kommen wir dann zu dem Resultat, dass das unäre elektromotorische Gleichgewicht als ein besonderes Gleichgewicht in der Reihe der elektromotorischen Gleichgewichte homogener Mischkristalle betrachtet werden kann, welche nach I oder II, neben ungeladenen Molekeln, verschiedene Ionenarten enthalten.

Wie schon erwähnt wurde, führt Annahme I zu einem pseudoternären und II zu einem pseudoquaternären System. Nun können wir uns die Sache vorläufig aber sehr viel vereinfachen, indem wir die Pseudokomponente so wählen, dass das System in beiden Fällen wie ein pseudobinäres betrachtet werden kann.

Bei der Annahme I denken wir uns dann die eine Pseudokomponente α aus Metallionen und Elektronen zusammengesetzt, z. B. $M^{\cdot\cdot} + 2\Theta$ und die andere β aus Metallionen, Elektronen und Metallmolekeln, nämlich $M^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta$ und M.

Bei der Annahme II denken wir uns dann die eine Pseudokomponente α aus $M^{\cdot\cdot} + 2\Theta$ und M, und die andere β aus $M_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\Theta$ und M_2 zusammengesetzt.

In diesem letzten Fall enthalten beide Pseudokomponenten, also neben Metallionen und Elektronen noch ungeladene Molekeln.

Bei diesen vereinfachten Vorstellungen denken wir uns also, dass die Konzentration der ungeladenen Molekeln immer in demselben Verhältnis zu denjenigen der korrespondierenden Ionen steht, was tatsächlich nicht der Fall ist.

Wir werden jetzt annehmen, dass ein Metall, ausschliesslich aus der Pseudokomponente β aufgebaut, edler oder weniger unedel ist, wie das Metall, das ausschliesslich die Pseudokomponente α enthält. Diese Differenz ist der Verschiedenheit der Metallionen zuzuschreiben. Nun ist es möglich, dass die Pseudokomponenten α und β in dem festen Zustand in allen Verhältnissen mischbar sind, doch es wird auch vorkommen, dass nur eine begrenzte Mischbarkeit in dem festen Zustand

besteht, und die hier folgenden Betrachtungen weisen darauf hin, dass die Erscheinung der Allotropie bei Metallen durch eine begrenzte Mischbarkeit der Pseudokomponenten hervorgerufen wird.

Setzen wir nämlich eine begrenzte Mischbarkeit voraus, dann lässt sich für den Potentialsprung Metall-Elektrolyt bei bestimmter Tempera-

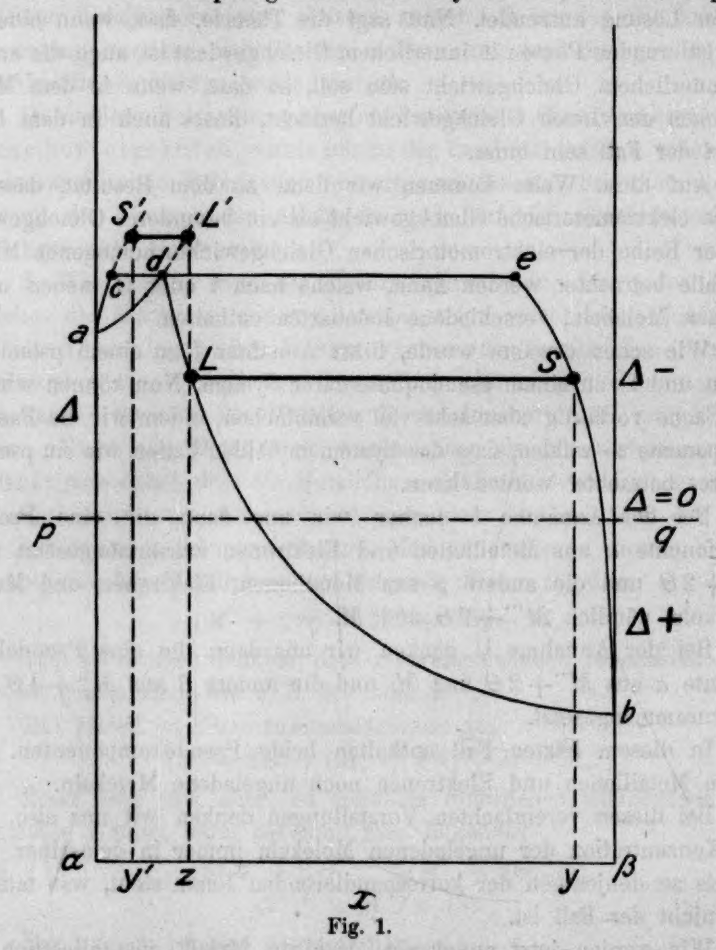


Fig. 1.

tur, Druck und Totalmetallionenkonzentration folgende Δ, x-Figuren entwerfen[1]).

Der Punkt a gibt das Potential des Metalls α in bezug auf eine Lösung eines α-Salzes von bestimmter Konzentration an, ebenso ist b das Potential des Metalls β in bezug auf eine Lösung eines β-Salzes

[1]) Siehe Reinders, Zeitschr. f. physik. Chemie 42, 225 (1902).

von derselben Konzentration wie diejenige des α-Salzes. Die zwei Äste der unterbrochenen Mischungsreihe sind in Fig. 1 mit den Linien *ac* und *be* angegeben, während die Lösungen, welche mit den Metallphasen in elektromotorischem Gleichgewicht sein können, mit den Linien *ad* und *bd* angedeutet worden sind. In den Figuren 2 und 3 sind die

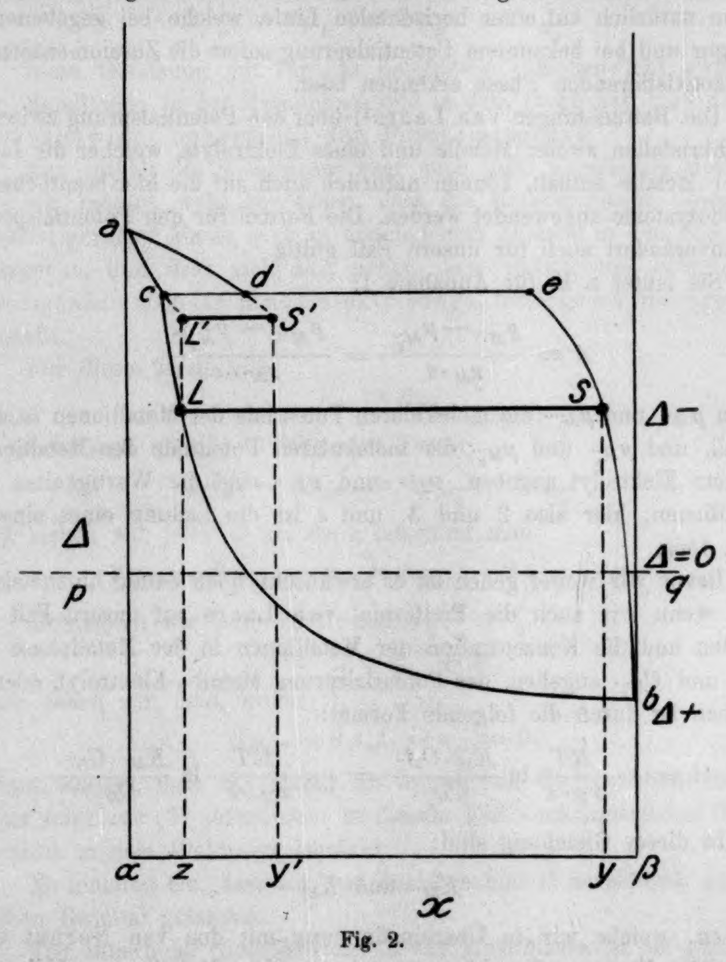


Fig. 2.

Mischkristallinien mit *ad* und *be* angegeben und die Lösungen mit *ac* und *bc*. —

Die Punkte *cde* geben das elektromotorische Dreiphasengleichgewicht an. Dieses Dreiphasengleichgewicht kann auch zwischen den Potentialsprüngen der zwei Metalle liegen, wie in Fig. 2 angenommen worden ist. Dieser letzte Fall wird sich wohl immer vortun, wenn die

Metallionen die Erscheinung von Association zeigen, denn dann ist es wieder, wie ich schon früher betonte, zu erwarten, dass die Metallphase mehr von den meist komplizierten Ionen und Molekeln enthält, als die koexistierende Lösung.

Die bei elektromotorischem Gleichgewicht koexistierenden Phasen liegen natürlich auf einer horizontalen Linie, welche bei gegebener Δ, x-Figur und bei bekanntem Potentialsprung sofort die Zusammensetzung der koexistierenden Phase erkennen lässt.

Die Betrachtungen van Laars[1]) über den Potentialsprung zwischen Mischkristallen zweier Metalle und eines Elektrolyts, welcher die Ionen dieser Metalle enthält, können natürlich auch auf die hier besprochenen Pseudosysteme angewendet werden. Die Formel für den Potentialsprung ist unverändert auch für unsern Fall gültig.

Sie lautet z. B. für Annahme I:

$$\Delta = \frac{\mu_{M^{\cdot\cdot}} - \mu_{M_E^{\cdot\cdot}}}{\nu_{M^{\cdot\cdot}}\,\varepsilon} = \frac{\mu_{M^{\cdot\cdot\cdot}} - \mu_{M_E^{\cdot\cdot\cdot}}}{\nu_{M^{\cdot\cdot\cdot}}\,\varepsilon}, \tag{1}$$

worin $\mu_{M^{\cdot\cdot}}$ und $\mu_{M^{\cdot\cdot\cdot}}$ die molekularen Potentiale der Metallionen in dem Metall, und $\mu_{M_E^{\cdot\cdot}}$ und $\mu_{M_E^{\cdot\cdot\cdot}}$ die molekularen Potentiale der Metallionen in dem Elektrolyt angeben. $\nu_{M^{\cdot\cdot}}$ und $\nu_{M^{\cdot\cdot\cdot}}$ sind die Wertigkeiten der Metallionen, hier also 2 und 3, und ε ist die Ladung eines einwertigen Ions.

Bevor wir weiter gehen ist es erwünscht, noch darauf hinzuweisen, dass, wenn wir auch die Endformel van Laars auf unsern Fall anwenden und die Konzentration der Metallionen in der Metallphase mit $C_{M_E^{\cdot\cdot}}$ und $C_{M_E^{\cdot\cdot\cdot}}$ angeben, der Potentialsprung Metall—Elektrolyt, oder Δ, gegeben ist durch die folgende Formel:

$$\Delta = -\frac{RT}{\nu_{M^{\cdot\cdot}}\,\varepsilon} \ln \frac{K_{M^{\cdot\cdot}}\, C_{M^{\cdot\cdot}}}{C_{M_E^{\cdot\cdot}}} = -\frac{RT}{\nu_{M^{\cdot\cdot\cdot}}\,\varepsilon} \ln \frac{K_{M^{\cdot\cdot\cdot}}\, C_{M^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{M_E^{\cdot\cdot\cdot}}}. \tag{2}$$

In dieser Gleichung sind:

$$K_{M^{\cdot\cdot}} \text{ und } K_{M^{\cdot\cdot\cdot}}$$

Grössen, welche wir in Übereinstimmung mit den von Nernst eingeführten Namen, die Lösungstensionen der Metallionen $M^{\cdot\cdot}$ und $M^{\cdot\cdot\cdot}$ nennen können. Wie ich schon früher zeigte[2]), folgt aus einer nähern Betrachtung der physikalischen Bedeutung dieser Grössen, dass

[1]) Verslagen Kon. Akad. v. Wet. Febr. 1903. Chemisch Weekblad **41**, 653 (1905); van Laar, Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie.

[2]) Verslagen Kon. Akad. v. Wet. 27. April 1906, S. 59.

sie die Sättigungskonzentrationen der Metallionen $M^{\cdot\cdot}$ und $M^{\cdot\cdot\cdot}$ angeben.

Kehren wir jetzt wieder zu der Gleichung (1) zurück; dann ist zu bemerken, dass, wie gesagt, $\nu_{M^{\cdot}} = 2$ und $\nu_{M^{\cdot\cdot}} = 3$, so dass wir für (1) schreiben können:

$$3\,\mu_{M^{\cdot\cdot}} - 3\,\mu_{M_E^{\cdot\cdot}} = 2\,\mu_{M^{\cdot\cdot\cdot}} - 2\,\mu_{M_E^{\cdot\cdot\cdot}} \tag{3}$$

Diese Gleichung gilt für das heterogene Gleichgewicht zwischen den Metallionen in der Metallphase und in dem Elektrolyt, und dieses Gleichgewicht beherrscht den Potentialsprung.

Nun enthält die Metallphase aber auch noch ungeladene Molekeln, und wir müssen wohl annehmen, dass die Metallmolekeln, obwohl in äusserst geringer Masse, auch in ungeladenem Zustand in den Elektrolyt übergehen, und dass sich also neben dem elektrischen, heterogenen Gleichgewicht noch ein nicht-elektrisches, heterogenes Gleichgewicht einstellt.

Für dieses letzte gilt:

$$\mu_M = \mu_{M_E} \tag{4}$$

Schreiben wir (3) in folgenden Form:

$$3\,\mu_{M^{\cdot\cdot}} - 2\,\mu_{M^{\cdot\cdot\cdot}} = 3\,\mu_{M_E^{\cdot\cdot}} - 2\,\mu_{M_E^{\cdot\cdot\cdot}} \tag{3}$$

und ziehen wir jetzt (4) ab, dann bekommt man:

$$3\,\mu_{M^{\cdot\cdot}} - 2\,\mu_{M^{\cdot\cdot\cdot}} - \mu_M = 3\,\mu_{M_E^{\cdot\cdot}} - 2\,\mu_{M_E^{\cdot\cdot\cdot}} - \mu_{M_E} \tag{5}$$

Betrachten wir jetzt die Umsetzung:

$$3\,M^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,M^{\cdot\cdot\cdot} + M, \tag{6}$$

dann sehen wir, dass, wenn:

$$3\,\mu_{M^{\cdot\cdot}} - 2\,\mu_{M^{\cdot\cdot\cdot}} - \mu_M = 0,$$

dieses aussagt, dass das Metall im innerlichen Gleichgewicht ist, und dann folgt aus (5) sofort, dass in diesem Fall auch innerliches Gleichgewicht in dem Elektrolyt herrscht.

Es leuchtet ein, dass wir, von der Annahme II ausgehend, zu demselben Resultat gelangen.

Das innerliche Gleichgewicht in der Metallphase ist bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck vollkommen bestimmt; das innerliche Gleichgewicht in dem Elektrolyt ist aber abhängig von der Metallkonzentration. Mit der Totalkonzentration ändert sich $C_{M^{\cdot\cdot}}$ und $C_{M^{\cdot\cdot\cdot}}$, und damit nach Gleichung (2) der Potentialsprung Δ. Ist aber auch die Totalmetallkonzentration gegeben, dann ist auch der Potentialsprung vollkommen bestimmt.

3. Setzen wir jetzt voraus, dass für die Temperatur und Totalmetallkonzentration, wofür unsere Fig. 1 oder 2 gilt, die Zusammensetzung des innerlichen Metallgleichgewichts in dem Elektrolyt durch L angegeben ist. Aus der Δ, x-Fig. 1 und 2 folgt dann sofort, dass bei elektromotorischem Gleichgewicht die Lösung L koexistieren wird mit der Metallphase S bei einem Potentialsprung angegeben durch die Lage der Linie LS. Wie gesagt, ist das innerliche Gleichgewicht in der Metallphase ausschliesslich durch T und P bestimmt, d. h. der Punkt y, aber die Lage von S in der Δ, x-Figur hängt natürlich von der Totalmetallkonzentration in dem Elektrolyt ab.

Nun sehen wir, dass, wenn wir die Linien ac und ad metastabil verlängern, dieselbe Lösung L bei einem höhern Potentialsprung mit einer zweiten Metallphase in unärem, elektromotorischem Gleichgewicht sein kann, nämlich mit der Phase S'. Dieses zweite, unäre elektromotorische Gleichgewicht ist aber metastabil, während das erste stabil ist.

Hierbei ist noch zu bemerken, dass es auch vorkommen wird, dass die metastabile Phase S' mehr β enthält, als die stabile Phase S, für welchen Fall die Fig. 3 gilt.

Es herrscht immer innerliches Gleichgewicht.

4. Nehmen wir jetzt einen Augenblick an, dass immer innerliches Gleichgewicht herrscht, dann wollen wir untersuchen, was geschehen wird, wenn die Lösung Z in Fig. 1 und 2 elektrolysiert wird, während die Totalmetallkonzentration konstant gehalten wird.

Es leuchtet ein, dass die Abscheidung einer Metallphase S, in welcher ein anderes innerliches Gleichgewicht herrscht, als in dem Elektrolyten L eine Umwandlung fördert. Nun sehen wir in Fig. 1 und 2, dass die metastabile Phase S' der Flüssigkeit L' viel näher liegt, als die stabile Phase S der Flüssigkeit L.

Hieraus ergibt sich, dass die Abscheidung der metastabilen Metallphase S' in diesem Fall eine viel kleinere innerliche Transformation erfordert, als diejenige von S. Infolgedessen wird man erwarten können, dass bei elektrolytischen Metallabscheidungen bei Temperaturen, bei welchen die Umwandlungsgeschwindigkeit von der metastabilen in der stabilen Modifikation klein ist, sich der metastabile Zustand abscheiden wird. Dieses gilt aber nicht, wenn die Lage des unären Systems im pseudobinären so ist, wie in Fig. 3 angegeben worden ist.

Wir sehen also hieraus, dass, soweit das Gesetz der Umwandlungsstufen Ostwalds auch hier gilt, die Erklärung vollkommen analog ist derjenigen, welche von mir gegeben worden ist für die Reihenfolge des Erscheinens verschiedener allotropischer Zustände eines Stoffs, wenn die Abscheidung nicht durch elektrische Energie verursacht wird[1]).

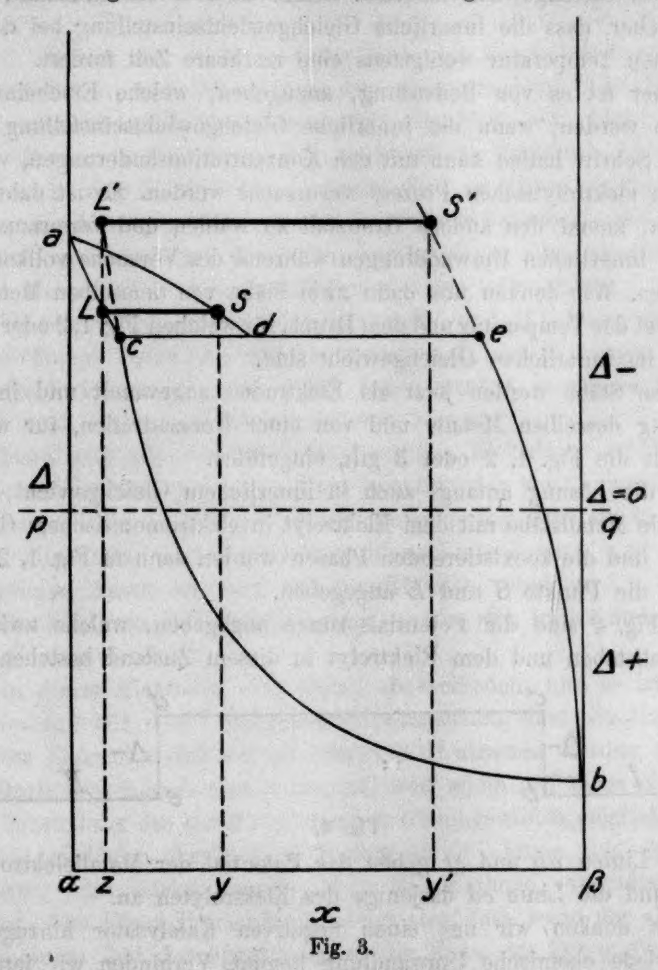


Fig. 3.

Damals betonte ich schon, dass das Gesetz Ostwalds nicht immer befolgt werden wird, und auch hier kann man Ausnahmen erwarten, erstens in dem Fall Fig. 3, und zweitens, wenn die metastabile und stabile Phase, was Zusammenhang betrifft, wenig verschieden sind.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 385 (1913).

Es herrscht kein innerliches Gleichgewicht.

5. Wir haben hier die Erscheinung „Elektrolyse" besprochen in der Voraussetzung, dass das innerliche Gleichgewicht sich in beiden Phasen mit so grosser Geschwindigkeit einstellt, dass auf jedes Moment innerliches Gleichgewicht herrscht. Dieses ist aber ein Grenzfall, denn es ist sicher, dass die innerliche Gleichgewichtseinstellung bei der gewöhnlichen Temperatur wenigstens eine merkbare Zeit fordert.

Daher ist es von Bedeutung, anzugeben, welche Erscheinungen auftreten werden, wenn die innerliche Gleichgewichtseinstellung nicht gleichen Schritt halten kann mit den Konzentrationsänderungen, welche von dem elektrolytischen Prozess verursacht werden. Es ist daher angemessen, zuerst den andern Grenzfall zu wählen und vorauszusetzen, dass die innerlichen Umwandlungen während des Versuchs vollkommen ausbleiben. Wir denken uns dann zwei Stäbe von demselben Metall M, welche bei der Temperatur und dem Druck, für welchen Fig. 1, 2 oder 3 gilt, anfangs im innerlichen Gleichgewicht sind.

Diese Stäbe werden jetzt als Elektroden angewandt und in eine Salzlösung desselben Metalls und von einer Konzentration, für welche gleichfalls die Fig. 1, 2 oder 3 gilt, eingeführt.

Ist die Lösung anfangs auch in innerlichem Gleichgewicht, dann sind beide Metallstäbe mit dem Elektrolyt in elektromotorischem Gleichgewicht, und die koexistierenden Phasen werden dann in Fig. 1, 2 oder 3 durch die Punkte S und L angegeben.

In Fig. 4 sind die Potentialsprünge angegeben, welche zwischen den Metallstäben und dem Elektrolyt in diesem Zustand bestehen.

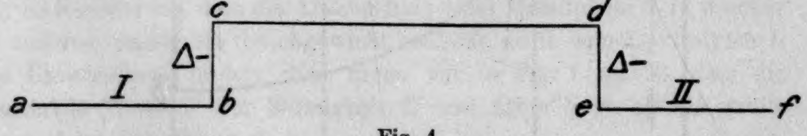


Fig. 4.

Die Linien ab und ef geben das Potential der Metallelektroden I und II und die Linie cd dasjenige des Elektrolyten an.

Jetzt denken wir uns einen negativen Katalysator hinzugefügt, welcher jede chemische Umwandlung hemmt. Verbinden wir jetzt die zwei Metallstücke mit den Polen einer Batterie, und zwar I mit dem positiven und II mit dem negativen Pol, dann wird, wenn wir uns die Totalmetallkonzentration konstant gehalten denken, die Fig. 1, 2 oder 3 uns sofort sagen können, was stattfinden wird.

Führen wir der Elektrode I positive Elektrizität zu, so wird das elektromotorische Gleichgewicht einen Moment unterbrochen, und es stellt

sich ein neues ein, indem Metallionen aus I in die Lösung gehen[1]). Gingen die Ionen $M^{\cdot\cdot}$ und $M^{\cdot\cdot\cdot}$ in die Lösung in demselben Verhältnis, wie sie in der Metallphase vorkommen, so würde die Ionenzusammensetzung der Metallphase sich **nicht** ändern, diejenige des Elektrolyts aber wohl, weil hier die Konzentration der $M^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen zunehmen würde.

Es leuchtet ein, dass, weil wir innerliche Umwandlungen ausgeschlossen haben, auf diese Weise von einer erneuten Einstellung des elektromotorischen Gleichgewichts nicht die Rede sein kann. Gingen die Metallionen in die Lösung eben in demselben Verhältnis, in welchem sie schon in den Elektrolyten anwesend sind, so würde die Zusammensetzung der Metallphase sich verändern, während diejenige des Elektrolyts sich nicht änderte, was auch unmöglich zu einer erneuten Einstellung des elektromotorischen Gleichgewichts leiten kann.

Wir sehen also, dass die Metallphase $M^{\cdot\cdot}$ und $M^{\cdot\cdot\cdot}$ Ionen aussenden wird in einem Verhältnis, welches zwischen L und S gelegen ist, wodurch beide Phasen reicher an $M^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen werden, so dass sich wieder zwei Phasen bilden, welche koexistieren können.

Wenn man also der Elektrode I positive Elektrizität zuführt, wird der Potentialsprung Δ weniger stark negativ oder positiv werden. Gibt die Linie pq (Fig. 1, 2 oder 3) den Potentialsprung Null an, so wird es also möglich sein, dass S unterhalb dieser Linie kommt, und das Metall, welches Anode ist, wird sich oberflächlich veredeln.

Was sind nun die Umwandlungen, welche sich in der andern Elektrode II abspielen?

An dieser Elektrode wird Metall abgeschieden, und es ist im Zusammenhang mit dem Vorangehenden einzusehen, dass die Metallionen aus dem Elektrolyt sich auf die Elektrode II absetzen werden, in einem Verhältnis zwischen L und S liegend, weil allein auf diese Weise eine neue Einstellung des elektromotorischen Gleichgewichts möglich ist. Die Kathode wird also oberflächlich reicher an $M^{\cdot\cdot}$-Ionen, und der Potentialsprung wird stärker negativ, d. h. die Kathode wird oberflächlich unedler. Aus diesen Betrachtungen folgt also, dass, wenn der elektrische Strom einige Zeit durchgegangen ist, die Figur der Potentialsprünge 4 in Fig. 5 übergegangen ist.

Obwohl also anfangs keine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden I und II bestand, wird dieses nach Ansetzen

[1]) Es leuchtet ein, dass sich hierbei auch das Verhältnis zwischen den Konzentrationen der geladenen und ungeladenen Atome ändert, aber diesen Umstand können wir hier vernachlässigen.

des elektrischen Stromes wohl der Fall sein, weil dann die Anode weniger unedel oder edel geworden ist, indem die Kathode unedler geworden ist.

Wie in einer folgenden Mitteilung näher gezeigt werden wird, liegt in dieser Erscheinung die Ursache der anodischen Polarisation und die Passivität, welche bei so vielen Metallen beobachtet worden ist.

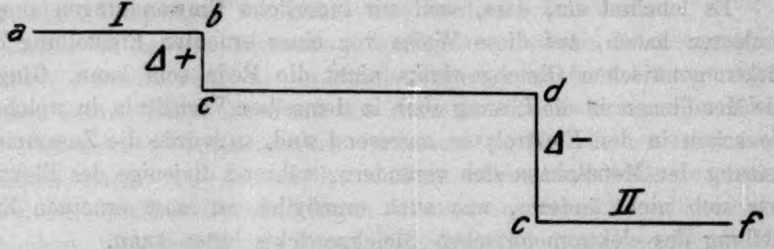


Fig. 5.

Im vorübergehen kann hier noch bemerkt werden, dass bei einem gewissen Potentialsprung, angegeben durch die Linie *ce* (siehe Fig. 2 und 3), sich neben die Metallphase *e* eine zweite Metallphase *d* absetzen wird, und beim Durchgang des elektrischen Stroms bleibt der Potentialsprung dann konstant, bis die Metallphase *e* sich oberflächlich total in die Metallphase *d* umgewandelt hat, oder umgekehrt. Nachher wird der Potentialsprung wieder sinken, resp. ansteigen können, während die Metallphase sich der Linie *da*, resp. *eb* entlang bewegt.

Es leuchtet ein, dass hierin eine Methode liegt um zu untersuchen, ob die Mischkristallinie unterbrochen ist.

Gilt aber Fig. 1, dann ist der Potentialsprung, welcher beim Dreiphasengleichgewicht *edc* herrscht, der höchste, welcher sich beim pseudobinären Verhalten erreichen lässt.

Hier ist der Fall vorausgesetzt, dass weder das Metall, noch der Elektrolyt sich während des Versuchs innerlich umwandeln, was aber im allgemeinen nicht der Fall sein wird. Je grösser aber die Stromdichtigkeit ist, desto mehr wird man sich dem vorausgesetzten Fall nähern.

6. Im Zusammenhang mit den hier erwähnten Erscheinungen ist es erwünscht, darauf hinzuweisen, dass nach diesen Betrachtungen der Kontakt mit der Lösung eines Salzes des Metalls einen bebeschleunigenden Einfluss auf die innerliche Gleichgewichtseinstellung des Metalls ausüben wird.

Im allgemeinen wird man nämlich wohl annehmen können, dass das innerliche Metallgleichgewicht in den Elektrolyten sich bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck ziemlich rasch einstellt, indem die

innerliche Gleichgewichtseinstellung in das Metall unter den gleichen Umständen vermutlich nur äusserst langsam stattfindet. Denken wir uns jetzt, dass das Metall bei der gewöhnlichen Temperatur und gewöhnlichem Druck in die Lösung eines Salzes desselben Metalls eingeführt wird, dann wird in der Voraussetzung des hier besprochenen Falls (Fig. 1, 2 oder 3) das Metall zuviel $M^{\cdot\cdot}$- oder zuviel $M^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen enthalten. Der Elektrolyt, welcher in innerlichem Gleichgewicht ist, kann mit diesem Metall natürlich nicht in elektromotorischem Gleichgewicht sein, und demzufolge werden sowohl der Elektrolyt wie das Metall sich bestreben, dieses elektromotorische Gleichgewicht zu erreichen. Nehmen wir einen Augenblick an, dass das Metall zuviel $M^{\cdot\cdot}$-Ionen enthält, so werden $M^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen aus dem Elektrolyt sich auf das Metall absetzen, und $M^{\cdot\cdot}$-Ionen werden aus dem Metall in die Lösung gehen. Indem nun die Ionenzusammensetzung in dem Elektrolyt infolge der innerlichen Umwandlungen konstant bleibt, ändert sich die Zusammensetzung an der Oberfläche des Metalls in dem Masse, dass sie schliesslich mit dem innerlichen Gleichgewichtszustand übereinstimmt.

Mit Hilfe des Elektrolyten ist die Oberfläche des Metalls also in innerliches Gleichgewicht gekommen, und jetzt ist die Möglichkeit entstanden, dass auch tiefere Schichten sich durch Impfung innerlich zu transformieren anfangen.

Hierbei lässt sich noch bemerken, dass für den Fall die gewählte Temperatur die Umwandlungstemperatur ist, der Elektrolyt, welcher dann eben in c[1]) (Fig. 2 und 3) liegt, die innerliche Gleichgewichtseinstellung sowohl in der Metallphase e als in der Metallphase d in starker Masse beschleunigen wird.

7. Schliesslich will ich in dieser Abhandlung noch auf einen andern Umstand hinweisen, welchen man auf Grund der Betrachtungen der Theorie der Allotropie mit grosser Wahrscheinlichkeit erwarten kann.

Enthält ein Metall beispielsweise die Ionen $M^{\cdot\cdot}$ und $M_2^{::}$ oder die Ionen $M^{\cdot\cdot}$ und $M^{\cdot\cdot\cdot}$, dann leuchtet es ein, dass, wenn wir das Metall in Salzsäure lösen, sich die Molekelarten MCl_2 und M_2Cl_4 oder MCl_2 und MCl_3 bilden werden in einem Verhältnis, welches der Lage des innerlichen Gleichgewichts in der Lösung entspricht. Das feste Salz, das sich bei Verdunsten der Lösung abscheidet, wird ebenfalls beide Molekelarten enthalten und bei innerlichem Gleichgewicht in einem von Temperatur und Druck bestimmten Verhältnis.

Denken wir uns nun, dass dieses Salz bei einer möglichst nied-

[1]) Diese Lösung ist in Fig. 1 mit d angegeben und die Metallphasen mit c und e.

rigen Temperatur reduziert wird, so wird, wenn diese Temperatur zum Einstellen des innerlichen Gleichgewichts zu niedrig ist, ein Metall abgeschieden werden, das, was innerliche Zusammensetzung betrifft, von dem gewöhnlichen Zustand des Metalls stark abweicht. Enthält das erhaltene Metall relativ mehr unedle Ionen, als dem innerlichen Gleichgewicht entspricht, dann wird das Metall ein grösseres Reaktionsvermögen besitzen als das Metall im innerlichen Gleichgewicht.

Es kommt mir nun sehr wahrscheinlich vor, dass die pyrophorische Erscheinung, welche schon bei vielen Metallen beobachtet worden ist und welche bei höhern Temperaturen verschwindet, in dieser Richtung erklärt werden muss. Hiermit habe ich in grossen Zügen die verschiedenen Richtungen angegeben, in welchen die Metalle auf meinem Laboratorium in der letzten Zeit studiert werden.

Die Prüfungen dieser neuen Betrachtungen, bezüglich der anodischen und kathodischen Polarisation und der Passivität des Metalls ist von Dr. Aten und mir unternommen worden. In der nächsten Abhandlung werden wir zuerst eine kritische Übersicht der Theorien geben, welche bis heute zur Erklärung dieser Erscheinungen aufgestellt worden sind, und danach werden wir dann das Resultat unserer experimentellen Untersuchungen mitteilen, welche eine Bestätigung der hier gegebenen Theorie enthalten.

Jetzt will ich aber schon darauf hinweisen, dass ich beim Studium der Literatur über die Erscheinung der Passivität eine Hypothese angetroffen habe, welche in der hier gegebene Anwendung der Theorie der Allotropie auf die elektromotorischen Gleichgewichte als eine der verschiedenen Möglichkeiten aufgeschlossen liegt. — Die hier genannte Hypothese ist von Finkelstein (Krüger)[1]) aufgestellt worden. Diese Forscher haben aber die Bedeutung und die Tragweite ihrer Annahme nicht recht deutlich eingesehen, und es ist ihnen daher auch nicht gelungen, ihre Anschauungen zu einer Theorie zu entwickeln.

Zusammenfassung.

Es wurde die Theorie der Allotropie auf das elektromotorische Gleichgewicht zwischen Metall und Elektrolyt angewandt, wobei sich herausstellte, dass ein Metall, welches die Erscheinung der Allotropie zeigt, verschiedene Molekeln und Ionen enthält, wovon hauptsächlich die Ionen in die Lösung ausgesandt werden.

Bei dieser Betrachtung ergab sich, dass das unäre elektromotorische Gleichgewicht zu der Δ, x-Figur eines Pseudosystems gehört, welches

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 91 (1902).

System hier der Einfachheit wegen pseudobinär aufgefasst wurde. Die Anwendung dieser Betrachtungsweise auf die Erscheinung der Elektrolyse führte zu dem folgenden Resultate.

Erstens konnte gezeigt werden, dass und warum bei der elektrolytischen Metallabscheidung in vielen Fällen nicht die stabile, sondern die metastabile Phase erhalten werden wird.

Zweitens ergab sich, dass bei einer gewissen Stromdichte die Anode sich oberflächlich veredeln wird (anodische Polarisation und Passivität), indem die Kathode oberflächlich unedler wird (kathodische Polarisation).

Drittens wurde deutlich gemacht, warum der Kontakt von einem Metall mit der Lösung eines seiner Salze einen beschleunigenden Einfluss auf die innerliche Gleichgewichtseinstellung des Metalls ausüben wird.

Viertens wurde darauf hingewiesen, dass die Theorie der Allotropie erwarten lässt, dass bei der Reduktion von Metallverbindungen bei möglichst niedrigen Temperaturen Metallmassen erhalten werden können, welche, weit von dem innerlichen Gleichgewichtszustand entfernt, eine abnorme chemische Aktivität zeigen können.

Die pyrophorischen Zustände von verschiedenen Metallen müssen vielleicht auf diese Weise erklärt werden.

Amsterdam, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität.
12. Juni 1914.

Bücherschau.

Die elektrolytische Darstellung des Ferrocyankaliums von G. Grube; Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von W. Herz, Band XX, 112 Seiten. Stuttgart, Ferd. Enke, 1913; Preis M. 1.50.

Das vorliegende Heft bringt nicht etwa technische Schilderungen von Fabrikanlagen. Es ist vielmehr der Bericht über eine ausführliche und eingehende Laboratoriumsarbeit, die in dem bekannten Stil ihres geistigen Urhebers, Professor Förster in Dresden, mannigfaltig und in gewissem Sinne erschöpfend durchgeführt worden ist. Das Hauptergebnis besteht darin, dass es sich bei der Überführung des vierwertigen Ferrocyanions in das dreiwertige Ferricyanion um eine einfache Ladungsänderung ohne jede erkennbare Zwischenreaktion handelt, da der Prozess keine messbare Zeit verbraucht. Die übrigen Ergebnisse beziehen sich auf jene aus zahlreichen Faktoren zusammengesetzten Erscheinungen, welche in der wechselnden Stromausbeute nach ihrer Abhängigkeit von den einzelnen Faktoren zum Ausdruck kommt. *W. O.*

A third year course of Organic Chemistry, the heterocyclic compounds, carbohydrates, and terpenes, by T. P. Hilditch; Methuens Text-Books of Science, XII + 412 Seiten, London 1914.

Dieses Buch baut sich auf das vorausgegange Studium zweier anderer Werke von Thole und Dunstan auf und behandelt die heterozyklischen Verbindungen nebst kompliziertern aliphatischen, nämlich den Kohlenhydraten und Terpenen. Bei der besondern Stellung, die es im englischen Unterrichtskurse demgemäss einnimmt, kann sich der Berichterstatter mit der Mitteilung der Tatsache der besondern Form, die schwierige Unterrichtsaufgabe in der organischen Chemie zu lösen, begnügen, da eine analoge Behandlung des Problems auf deutschen Universitäten in absehbarer Zeit wohl nicht zu erwarten ist. *W. O.*

A New Era in Chemistry, some of the most important Developments in general Chemistry during the last quarter of a Century by Harry C. Jones. XII + 326 Seiten. London, Constable & Co. 1913. Preis 8/6 net.

Wenn man die wissenschaftliche Entwicklung der Chemie in Gestalt einer Kurve aufzeichnet, deren Abszisse die Zeit ist, so wird man in den letzten zehn Jahren eine neue charakteristische Wendung in dem Verlauf dieser Kurve konstatieren müssen, die in mancher Beziehung analog ist der Wendung, welche gegen Ende der achtziger Jahre des 19. Jahrhunderts eingetreten ist. Was bei den Entdeckungen von Becquerel, Curie, Rutherford, Ramsay und andern zunächst als die rätselhaften Eigenschaften einiger weniger, z. T. äusserst seltener Stoffe erschien, hat sich von zunehmender Bedeutung nicht nur für jene Stoffe, sondern für die allgemeine Auffassung der Chemie, hernach auch der Physik und somit der ganzen anorganischen Wissenschaften erwiesen. So wird es nicht aus-

bleiben, dass auch die speziellen chemischen Anschauungen und Theorien unter dieser gründlichen Umbildung des ganzen wissenschaftlichen Denkens eine sehr erhebliche Transformation erleiden werden, die voraussichtlich noch grösser sein wird als die Transformation des chemischen Denkens durch die Einführung der Begriffe der freien Ionen, des osmotischen Druckes und der chemischen Energetik. Darum scheint es ganz angemessen, dass über diese eben aus der heroischen Periode in die akademische übergegangene Epoche ein zurückschauender geschichtlicher Überblick von einem gegeben wird, der persönlich an der Entwicklung zunächst als Schüler bei den meisten in Betracht kommenden führenden Forschern und hernach auch auf dem Gebiete selbsttätiger Arbeit als Lehrer, Experimentator und Autor teilgenommen hat. Die erhebliche Verbreitung, welche mehrere von den frühern Werken des überaus fleissigen Verfassers gewonnen haben, beruhen auf der glücklichen Hand, mit welcher er den Bedürfnissen der Zeit gerecht zu werden weiss. So wird auch das vorliegende Werk einen zahlreichen Leserkreis finden. Von einer eingehenden Kritik der Einzelheiten möchte der Berichterstatter aus naheliegenden Gründen einem Werke gegenüber absehen, in dem sein eigener Name so häufig genannt wird. *W. O.*

Physical Chemistry its Bearing on Biology and Medicine by James C. Philip, 326 Seiten, Second Edition; London, Edward Arnold, 1913. Preis 7/6.

Vor drei Jahren wurde die erste Auflage des vorliegenden Werkes in günstigem Sinne den Lesern der Zeitschrift angezeigt. Inzwischen hat sich das Buch offenbar auch in der Praxis als seinem Zwecke entsprechend bewährt, so dass eine neue Auflage nötig geworden ist, die der Verfasser glücklicherweise nur wenig zu erweitern und zu verändern gebraucht hat. *W. O.*

Tabellen zur Berechnung der „theoretischen" Molrefraktionen organischer Verbindungen von A. v. Auwers und A. Boennecke; 27 Seiten, Berlin, J. Springer, 1914; Preis M. 1.20.

Die Verfasser haben für eine Anzahl der wichtigsten Verbindungen auf Grundlage der von Eisenlohr gegebenen Werte mit einer inzwischen gefundenen Verbesserung für die Atomrefraktion des Broms die theoretischen Molrefraktionen, d. h. die Summe der in Betracht kommmenden Atomrefraktionen berechnet, um denen, die mit solchen Arbeiten zu tun haben, die numerischen Rechnungen zu erleichtern. *W. O.*

O. D. Chwolson, Traité de Physique, ouvrage traduit sur les éditions russe et allemande par E. Davaux, Édition revue et considérablement augmentée par l'Auteur suivie de Notes sur la Physique théorique par E. & F. Cosserat, Tome quatrième, deuxième Fascicule, Champ magnétique constant. pg. 432—1162 Paris, Hermann & Fils 1913.

Den Lesern der Zeitschrift ist bekannt, dass annähernd gleichzeitig mit der deutschen Ausgabe auch die französische dieses wohlberufenen, ausführlichen Lehrbuchs der Physik erscheint. Es genügt also, von Zeit zu Zeit durch den Ausweis der inzwischen erschienenen Teile zu erinnern an den Fortschritt der Drucklegung. *W. O.*

Handbuch der mikroskopischen Technik, unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von der Redaktion des „Mikrokosmos"; Teil VI: Apparate und Arbeitsmethoden der Bakteriologie, Bd. I, allgemeine Vorschriften, Einrichtung der Arbeitsräume, Kulturverfahren, Färbeverfahren. Bestimmungstabellen von A. Reitz. 95 Seiten. Francksche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1914. Preis geh. M. 2.25, geb. M. 3.—.

Das vorliegende Handbuch ist rein technischen Inhaltes. Es gibt, soviel der Berichterstatter zu urteilen berechtigt ist, eine sachgemässe, kurze und klare Schilderung der technischen Seite der Bakteriologie. Von besonderer Bequemlichkeit für den Benutzer ist hierbei, dass die Bezugsquellen der beschriebenen Apparate und Einrichtungen angegeben sind. Dagegen fehlen Literaturnachweise überall, was gerade für die strebsamsten Benutzer solcher Bücher, die Anfänger, welche sich hernach weiter ausbilden wollen, als ein Mangel bezeichnet werden muss. *W. O.*

Zur Energetik der Zellvorgänge, ein Vortrag von O. Meyerhof, Göttingen. 32 Seiten. Vandenhoeck & Ruprecht 1913. Preis M. 1.—.

In anderem Zusammenhange war jüngst auf den langsamen Eindringungsvorgang energetischer Betrachtungen in die Physiologie hingewiesen worden. Der hier vorliegende zusammenfassende Vortrag lässt einen der vorgeschrittensten Punkte dieses Vorgangs erkennen, indem der Verfasser von der sonst meist vorhandenen Unzulänglichkeit der energetischen Anschauungen der Physiologen nichts erkennen lässt und das Problem mit den Denkmitteln der gegenwärtigen Wissenschaft anzugreifen weiss. Er kommt zu dem Hauptergebnis, dass die Zelle ein in sich instabiles Gebilde ist, dessen Beschaffenheit nur durch einen beständigen Energieaufwand aufrecht erhalten werden kann, wozu denn der Hauptteil der chemischen Energie dient, der beständig durch den Oxydationsvorgang oder die andern chemischen Prozesse, von denen die Zelle lebt, nachgeliefert werden muss, auch wenn äussere Arbeit nicht geleistet wird. Dieses fällt mit der Definition zusammen, welche der Berichterstatter bereits seit Jahren zur Charakteristik des Lebens gegeben hat, dass die Lebewesen nämlich nicht stabile, sondern stationäre Gebilde sind, also nicht Gleichgewichtszustände, sondern konstante, bzw. langsam sich verändernde Energieströmungen darstellen. *W. O.*

Neues Handbuch der chemischen Technologie (Bolleys Chemische Technologie, 3. Folge) herausgegeben von C. Engler. VIII. Teil: Die Industrie der Cyanverbindungen, ihre Entwicklung und ihr gegenwärtiger Stand von H. Köhler, Braunschweig. XIV + 200 Seiten. Preis geh. M. 8.—, geb. M. 9.—.

Das Buch zerfällt in drei annähernd gleich umfangreiche Teile, einen wissenschaftlichen, einen technischen und einen analytischen. Kann schon bei einem der chemischen Technologie gewidmeten Werke wie dem vorliegenden grundsätzlich auf die wissenschaftliche Schilderung der vorhandenen reinchemischen Verhältnisse verzichtet werden, da diese jedenfalls gründlicher und wohl auch wissenschaftlicher in den entsprechenden Fachwerken erfolgen kann, so wird diese allgemeine Anschauung in dem vorliegenden Fall noch dadurch bekräftigt, dass der wissenschaftliche Teil hier ganz besonders konservativ geraten ist. Er nimmt auf die modernen Denk- und Arbeitsmittel der Chemie so gut wie gar keine Rücksicht,

und nur einzelne Wendungen und Formeln lassen erkennen, dass der Verfasser wenigstens äusserlich sich der gegenwärtig üblichen Auffassung angeschlossen hat. Und doch handelt es sich in dem vorliegenden Falle um ein besonders interessantes Gebiet, dessen für den frühern Chemiker vielfach rätselhafte Einzelheiten durch die modernen Begriffe eine tiefgreifende Aufklärung erfahren.

Viel vorteilhafter kann man über die beiden andern Teile, den technischen und den analytischen urteilen. Im ersten Falle handelt es sich, wie immer in solchen Fällen, um das sehr interessante Wechselprodukt aus rein chemischen, technischen und wirtschaftlichen Faktoren, die sämtlich zu einem Optimum vereinigt werden müssen, wenn ein für den Grossbetrieb geeignetes Verfahren herauskommen soll.

Auch die technische Analyse, die den dritten Teil bildet, lässt sich schliesslich darstellen, ohne dass man auf ihre modernen theoretischen Grundlagen besondere Rücksicht nimmt. Doch wird hier dieselbe Bemerkung am Platze sein wie für den wissenschaftlichen Anteil, dass nämlich für das Verständnis der vorhandenen und die Aufstellung neuer Methoden die vertieften Einsichten der modernen chemischen Anschauung von grossem praktischen Werte sind. Sie sollten daher grundsätzlich den Beschreibungen zugrunde gelegt werden statt sich mit einer mehr dekorativen Stellung wie hier begnügen zu müssen. *W. O.*

Die Fermente und ihre Wirkungen von C. Oppenheimer. 4. völlig neubearbeitete Auflage nebst einem Sonderkapitel: Physikalische Chemie der Fermente und Fermentwirkungen von R. O. Herzog. Band II. 487 bis 1150 Seiten. Leipzig, F. G. W. Vogel 1913. Preis brosch. M. 36.—, geb. M. 37.50.

Mit lebhaftem Interesse hat der Berichterstatter seinerzeit das Erscheinen der ersten Auflage dieses Werkes begrüsst, und mit lebhafter Freude hat er beobachtet, wie bei jeder weitern Auflage der Verfasser sein Problem tiefer und breiter zu ergreifen wusste. Denn es handelt sich hier um einen der ertragreichsten Wege, auf denen die moderne Wissenschaft in die Probleme der Lebenserscheinungen eindringt. Die wohlgeordnete Übersicht über das bisher erreichte, dem auch gelegentlich die Kritik nicht fehlt, ist das beste Mittel, um einen maximalen Nutzeffekt aus der in diese Richtung gewendeten Energie zu erwarten.

So seien auch der vorliegenden vierten Auflage des wertvollen Werkes die besten Wünsche auf den Weg gegeben, die sich dahin verdichten mögen, dass durch einen recht schnellen Verbrauch der vorliegenden Auflage der Verfasser bald wieder in den Stand gesetzt werde, seinen Gegenstand bis auf den Standpunkt der letzten Forschungen neu zu bearbeiten. Dadurch wird, um den österreichischen Kanzleiausdruck anzuwenden, die „Evidenzhaltung“ des zugehörigen Materials dauernd erreicht. *W. O.*

Der osmotische Druck von A. Findlay, autorisierte deutsche Ausgabe von Szivessy, mit einer Einführung zur deutschen Ausgabe von W. Ostwald. 96 Seiten. Dresden und Leipzig, Th. Steinkopff, 1914. Preis M. 4.—.

Der Berichterstatter hat bei der deutschen Ausgabe dieses Werkes, dessen Original seinerzeit an gleicher Stelle angezeigt worden ist, Pate gestanden und kann demgemäss nichts besseres tun, als hier zu wiederholen, was er dieser Ausgabe vorausgeschickt hat. „Einem Autor, der, wie der Unterzeichnete, die beste

Zeit seines Lebens mit Erwägungen und Versuchen darüber zugebracht hat, in welcher Gestalt ein gegebener wissenschaftlicher Lehrinhalt am zweckmässigsten den wissenschaftlichen Nachfolgern vermittelt wird, und dem die logisch-pädagogische Ausgestaltung eines neuen wissenschaftlichen Erwerbs stets nicht minder am Herzen gelegen hat, als der objektive Fortschritt selbst, ist es eine grosse Genugtuung, zu einer Zeit, wo er diese langgepflegte Arbeit aufgibt, die Fortführung seiner methodischen und didaktischen Grundgedanken in so geschickten und zuverlässigen Händen zu wissen. Prof. A. Findlay hat bereits durch eine ganze Anzahl von Lehrbüchern bewiesen, dass ihm jene Fähigkeit, sich in die Seele des Lehrers, Lesers und Schülers zu versetzen und dessen Arbeits- und Denkschwierigkeiten vorauszuempfinden, ohne welche ein wirksames Lehr- und Unterrichtsbuch nicht geschrieben werden kann, in hohem Masse eigen ist. Und so wird auch jeder deutsche Leser, der sich über den gegenwärtigen Zustand der Lehre vom osmotischen Druck gründlich unterrichten will, mit Vertrauen den Band studieren können, und er wird ihn mit Befriedigung und Dank aus der Hand legen.“ *W. O.*

Monographs on Inorganic & Physical Chemistry: The Viscosity of Liquids by A. E. Dunstan and F. B. Thole; 91 Seiten. London, Longmans, Green & Co. 1914. Price 3/-net.

In der Reihe wohlgewählter Spezialwerke über einzelne Gebiete der Anorganischen und physikalischen Chemie, wie sie von Prof. A. Findlay herausgegeben werden, nimmt die vorliegende Schrift eine ansehnliche Stellung ein. Sie ist nicht eine Kompilation durch einen der Sache verhältnismässig fernstehenden Autor, der dem Probleme gegenüber im wesentlichen eine literarische Aufgabe zu erfüllen sucht, sondern das Produkt einer eingehenden persönlichen Beschäftigung mit dem Problem selbst, das die Verfasser mit lebendigem Interesse für die Angelegenheit erfüllt hat. Dadurch ist ein interessantes und lesbares, wenn auch einigermassen persönlich gefärbtes Buch entstanden, das neben seinem wissenschaftlichen Wert auch noch einen pädagogischen besitzt.

Die neun Kapitel, in welche der Inhalt geteilt ist, bringen: die Entwicklung der Formel, die Messung der Viskosität, Messungsergebnisse an reinen Flüssigkeiten bis 1895, entsprechende Messungsergebnisse später, Viskosität von flüssigen Lösungen, von elektrolytischen Lösungen, von Kolloiden, Beziehungen zwischen Viskosität und chemischer Konstitution, einzelne Anwendungen. Wenn erwähnt wird, dass das Schlusskapitel zu einer unmittelbaren Anwendung von Viskositätsbestimmungen auf die Lösung stereochemischer Probleme, nämlich der Bestimmung einer mehr oder weniger sperrigen Konfiguration bei Stereoisomeren führt, so wird ersichtlich, welch ein ausgedehntes Feld von Forschungsmöglichkeiten auf diesem Gebiete vorhanden ist. Besonders sei auch noch auf die Anwendungen der Viskositätsmessungen in der Kolloidchemie hingewiesen, von denen übrigens in dem vorliegenden Werke nur einige wenige charakteristische Beispiele mitgeteilt worden sind. *W. O.*

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

